



**Ana Margarida Soares dos Reis**

Licenciada em Ciências de Engenharia do Ambiente

**Avaliação da capacidade de adsorção  
de  $\text{Cr}^{3+}$  por dois carbonizados  
produzidos na gasificação de três  
biomassas nacionais**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia  
do Ambiente – Perfil Engenharia Sanitária

Orientador: Professor Doutor Nuno Lapa  
Co-orientadora: Professora Doutora Rita Maurício

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral  
Arguente: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo  
Vogal: Prof. Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Março de 2016**



**Avaliação da capacidade de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  por dois carbonizados produzidos na gasificação de três biomassas nacionais**

© Copyright em nome de Ana Margarida Soares dos Reis, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da FCT-UNL, no Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa, pela orientação, dedicação, boa disposição e disponibilidade em ajudar e contribuir para a qualidade deste trabalho.

À minha co-orientadora, Professora Auxiliar de FCT-UNL, no Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Doutora Rita Maurício, por todo o apoio e liberdade na escolha do tema e pelo profissionalismo demonstrados ao longo de Mestrado Integrado.

À Doutora Maria Bernardo, investigadora pós-doc do Requimte – Departamento de Química da FCT-UNL, pela análise textural dos carbonizados e pelos importantes comentários ao presente trabalho.

À Doutora Filomena Pinto, Investigadora Principal do Laboratório Nacional de Energia e Geologia, na Unidade de Bioenergia, pelo fornecimento das amostras dos carbonizados.

Ao Mestre e aluno de doutoramento Diogo Dias e à Mestre Delfina Godinho, do Departamento de Ciências e Tecnologias da Biomassa, da FCT-UNL, por toda a ajuda prestada no desenvolvimento do trabalho laboratorial, pela excelente integração que me proporcionaram na equipa e pelo bom ambiente de trabalho.

Os meus pais, a quem dedico todo este percurso, pois sem eles nada disto teria sido possível. Obrigada por me proporcionarem esta oportunidade, por todo o apoio, carinho e confiança.

À Andreia Santos por toda a ajuda, pelos conselhos e grande paciência, pois sei que nem sempre foi fácil. Acima de tudo pela grande amizade e por estares sempre presente.

A toda a minha família e amigos, Diana Amorim, Sara Fontainhas, Cátia Pereira, João Pequeno, Ana Sabino, Gonçalo Friezas e Diogo Miranda por todo o apoio ao longo desta etapa, pela amizade e por acreditarem sempre que seria possível.

Por fim, mas não menos importante, à Vera Coutinho e Ana Soledade pela grande amizade e que mesmo longe estão sempre presentes. Obrigada por tornarem este percurso inesquecível.



## RESUMO

O arroz e o milho são duas culturas cerealíferas de grande importância para o sector agrícola. O eucalipto é um dos géneros florestais que tem vindo a ganhar importância no Mediterrâneo, devido ao desenvolvimento da indústria de pasta para papel. O cultivo e processamento destas culturas gera resíduos que podem ser valorizados por processos termoquímicos, dando origem à produção de carbonizado.

A presente dissertação tem por objetivo o estudo da capacidade de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ , em meios aquosos, de dois carbonizados resultantes do processo de co-gasificação da mistura casca de arroz (CA) + carolo de milho (CM) e CA + cepo de eucalipto (CE).

Os materiais de partida (CA, CM e CE) utilizados na co-gasificação, bem como os carbonizados obtidos, foram caracterizados para parâmetros físicos, químicos e ecotóxicos. Os elementos químicos com maiores concentrações em todos os materiais foram os metais alcalinos, alcalinoterrosos e o silício (Si). Com base nos ensaios ecotoxicológicos realizados, nenhum dos lixiviados, de todos os materiais, apresentou ecotoxicidade.

Nos ensaios de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  com os dois carbonizados, foram avaliados os seguintes parâmetros (i) efeito do pH do meio, (ii) efeito da massa de material adsorvente, (iii) tempo de contacto e (iv) concentração inicial de  $\text{Cr}^{3+}$ . O carbonizado resultante da mistura CA + CM revelou um melhor desempenho na remoção de  $\text{Cr}^{3+}$ , com uma percentagem de remoção de 69,2% e uma capacidade de adsorção de  $6,51 \text{ mg de } \text{Cr}^{3+} \cdot \text{g}^{-1}$ , para um tempo de contacto de 24 horas, pH inicial de 5,0 e uma relação L/S de  $300 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Aos valores experimentais foram aplicados modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens, bem como os modelos das isotérmicas de adsorção de Langmuir e Freundlich. No carbonizado CA + CM observou-se um melhor ajuste da cinética de pseudo-segunda ordem e as isotérmicas de adsorção apresentaram um ajuste de reduzida qualidade. No caso do carbonizado CA + CE, verificou-se um bom ajuste em ambas as cinética e nas isotérmicas de adsorção, um melhor ajuste da isotérmica de Freundlich.

**Palavras-chave:** casca de arroz; carolo de milho; cepo de eucalipto; carbonizados; gasificação;  $\text{Cr}^{3+}$ .





## ABSTRACT

Rice and corn are two cereal cultures with great importance for the agricultural sector. Eucalyptus is one of the forest species that has been earning importance in Mediterranean region, owing to the development of pulp paper industry. The production and processing of these crops produces solid wastes, which can be valorized through thermochemical processes, leading to the production of chars.

The main goal of the present thesis is the study of  $\text{Cr}^{3+}$  adsorption capacity, in aqueous medium, of two chars resulting from co-gasification process of blends of rice husk (RH) + corncob corn (CC) and RH + eucalyptus stumps (ES).

The feedstock materials (RH, CC and ES) used in the co-gasification process, as well as the obtained char, were characterized for physical, chemical and ecotoxic parameters. The chemical elements with higher concentration for all the materials were alkaline and alkaline-earth metals, as well as silicon (Si). Based on the ecotoxic tests, none of the eluates of all materials has presented ecotoxicity.

In the  $\text{Cr}^{3+}$  adsorption assays with the two chars, the following parameters were evaluated (i) effect of the pH medium, (ii) effect of the mass adsorbent material, (iii) contacting time and (iv)  $\text{Cr}^{3+}$  initial concentration.

The char obtained from the blend of CA + CM revealed a better performance in  $\text{Cr}^{3+}$  removal, with a removal percentage of 69.2 % and an adsorption rate of  $6.51 \text{ mg of } \text{Cr}^{3+} \cdot \text{g}^{-1}$ , for a contacting time of 24 hours, initial pH of 5.0 and L/S ratio of  $300 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Kinetic models of pseudo-first and pseudo-second orders were applied to the experimental data, as well as the Langmuir's and Freundlich's adsorption isotherms. For the char obtained with the blend CA + CM, a better adjustment to the pseudo-second order kinetic was observed and both isotherms revealed a low quality adjustment. In the case of the char obtained through CA + CE mix, there is a good fit in both the kinetics and adsorption isotherms, a better adjustment to the Freundlich isotherm.

**Keywords:** rice husk; corn cob; eucalyptus stump; chars; gasification;  $\text{Cr}^{3+}$



## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Enquadramento e justificação do estudo .....	1
1.2. Objetivos da dissertação .....	3
1.3. Estrutura da dissertação .....	3
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1. Metais Pesados .....	5
2.1.1. Metais pesados em sistemas aquáticos .....	5
2.1.2. O Crómio .....	6
2.1.3. Métodos convencionais de remoção de metais .....	7
2.2. Adsorção .....	8
2.2.1. Descrição sumária do processo de adsorção .....	8
2.2.2. Materiais adsorventes utilizados na remoção de $\text{Cr}^{3+}$ .....	10
2.3. Resíduos de biomassas .....	11
2.3.1. Valorização de resíduos de culturas agrícolas.....	11
2.3.2. Valorização dos resíduos da cultura florestal.....	12
2.4. Gasificação.....	13
2.4.1. Processo de Gasificação.....	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1. Caracterização dos materiais de partida .....	17
3.1.1. Análise Próxima .....	17
3.1.2. Análise Mineral .....	19
3.1.3. Ensaio de Lixiviação .....	19
a) Classificação segundo o regulamento CEMWE .....	21
b) Sistema de classificação de toxicidade (SCT) .....	23
3.2. Ensaio de gasificação dos materiais de partida .....	24
3.3. Proveniência e pré-tratamento dos carbonizados de gasificação .....	24
3.4. Caracterização dos carbonizados .....	25
3.4.1. Análise Próxima .....	25
3.4.2. Análise Mineral dos Carbonizados .....	26
3.4.3. Análise Elementar dos Carbonizados .....	26
3.4.4. Caracterização textural.....	26

3.4.5.	Ensaios de Lixiviação dos carbonizados .....	26
3.5.	Ensaios de adsorção de $\text{Cr}^{3+}$ .....	27
3.5.1.	Efeito da variação do pH e massa de adsorvente .....	27
3.5.2.	Efeito da variação do tempo de contacto - estudo cinético .....	28
3.5.3.	Efeito da variação da concentração de adsorvente - estudo das isotérmicas de adsorção.....	28
3.5.4.	Cálculo da capacidade de adsorção de $\text{Cr}^{3+}$ pelos carbonizados.....	28
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1.	Caracterização dos materiais de partida .....	33
4.1.1.	Análise próxima .....	33
4.1.2.	Análise mineral .....	35
4.1.3.	Ensaios de lixiviação .....	37
a)	Classificação segundo o regulamento CEMWE .....	40
b)	Sistema de classificação de toxicidade (SCT) .....	40
4.2.	Caracterização dos carbonizados .....	41
4.2.1.	Análise próxima .....	41
4.2.2.	Análise mineral .....	42
4.2.3.	Análise elementar.....	43
4.2.4.	Caracterização textural.....	44
4.2.5.	Ensaios de lixiviação .....	44
a)	Classificação segundo o regulamento CEMWE .....	45
b)	Sistema de classificação de toxicidade.....	46
4.3.	Ensaios de Adsorção de $\text{Cr}^{3+}$ .....	46
4.3.1.	Efeito da variação da massa de adsorvente e do pH inicial .....	46
4.3.2.	Efeito da variação do tempo de contacto- Estudo cinético .....	51
4.3.3.	Efeito da variação da concentração- isotérmicas de adsorção.....	53
5.	CONCLUSÕES .....	57
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	59
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> – Materiais de partida estudados na presente dissertação .....	17
<b>Figura 3.2</b> – Critério utilizado na avaliação ecotoxicológica dos materiais de partida e carbonizados de gasificação .....	23
<b>Figura 4.1</b> - Análise próxima dos materiais de partida (bh: base húmida).....	33
<b>Figura 4.2</b> – Análise próxima dos carbonizados (bh: base húmida) .....	41
<b>Figura 4.3</b> – Variação do pH final com a razão L/S do carbonizado CA + CM, para os três valores de pH inicial de 3, 4 e 5 .....	47
<b>Figura 4.4</b> – Variação do pH final com a razão L/S do carbonizado CA + CE, para os três valores de pH inicial de 3, 4 e 5 .....	47
<b>Figura 4.5</b> – Diagrama da especiação do Cr em função do pH.....	48
<b>Figura 4.6</b> – Percentagem de remoção de $\text{Cr}^{3+}$ pelo carbonizado CA + CM para os três valores de pH inicial e razões de L/S.....	48
<b>Figura 4.7</b> – Capacidade de adsorção de $\text{Cr}^{3+}$ pelo carbonizado CA + CM para os três valores de pH inicial e razões de L/S .....	49
<b>Figura 4.8</b> – Percentagem de remoção de $\text{Cr}^{3+}$ pelo carbonizado CA + CE para os três valores de pH inicial e razões de L/S.....	50
<b>Figura 4.9</b> – Capacidade de adsorção de $\text{Cr}^{3+}$ pelo carbonizado CA + CE para os três valores de pH inicial e razões de L/S .....	50
<b>Figura 4.10</b> – Estudo cinético de adsorção de $\text{Cr}^{3+}$ do carbonizado CA + CM (pH inicial: 5 e L/S: 300 mL.g <sup>-1</sup> ).....	51
<b>Figura 4.11</b> – Estudo cinético de adsorção de $\text{Cr}^{3+}$ do carbonizado CA + CE (pH inicial: 5 e L/S: 200 mL.g <sup>-1</sup> ).....	52
<b>Figura 4.12</b> – Evolução do pH final dos ensaios de adsorção com o aumento da concentração inicial de $\text{Cr}^{3+}$ para o carbonizado CA + CM .....	53
<b>Figura 4.13</b> – Evolução do pH final dos ensaios de adsorção com o aumento da concentração inicial de $\text{Cr}^{3+}$ para o carbonizado CA + CE.....	54
<b>Figura 4.14</b> – Modelação de Langmuir e Freundlich para a adsorção de $\text{Cr}^{3+}$ pelo carbonizado CA + CM (pH inicial: 5 e L/S: 300 mL.g <sup>-1</sup> ).....	55
<b>Figura 4.15</b> – Modelação de Langmuir e Freundlich para a adsorção de $\text{Cr}^{3+}$ pelo carbonizado CA + CE (pH inicial: 5 e L/S: 200 mL.g <sup>-1</sup> ) .....	55



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Valores-limite de emissão (VLE) de Cr total e $\text{Cr}^{6+}$ na descarga de águas residuais, segundo o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto. ....	7
<b>Tabela 2.2</b> - Principais características da adsorção física e química .....	9
<b>Tabela 3.1</b> – Normas e metodologias utilizadas na análise próximas dos materiais de partida .....	18
<b>Tabela 3.2</b> – Composição das duas misturas de biomassa submetidas a gasificação .....	24
<b>Tabela 3.3</b> – Normas e metodologias utilizadas na análise próxima dos carbonizados.....	25
<b>Tabela 4.1</b> - Comparação dos resultados da análise próxima dos materiais de partida com resultados existentes na bibliografia. ....	34
<b>Tabela 4.2</b> – Análise mineral dos materiais de partida .....	36
<b>Tabela 4.3</b> – Caracterização físico-química dos lixiviados dos materiais de partida .....	37
<b>Tabela 4.4</b> – Caracterização mineral dos lixiviados dos materiais de partida .....	38
<b>Tabela 4.5</b> – Ecotoxicidade dos lixiviados dos materiais de partida para a bactéria <i>V. fischeri</i> .....	39
<b>Tabela 4.6</b> – Caracterização química dos materiais de partida de acordo com o regulamente francês (CEMWE) .....	40
<b>Tabela 4.7</b> – Caracterização ecotoxicológica dos materiais de partida de acordo com o critério (SCT) .....	41
<b>Tabela 4.8</b> – Análise mineral dos carbonizados.....	42
<b>Tabela 4.9</b> – Composição elementar dos carbonizados .....	43
<b>Tabela 4.10</b> – Caracterização textural dos carbonizados .....	44
<b>Tabela 4.11</b> – Valores de pH e condutividade elétrica dos lixiviados do carbonizados .....	45
<b>Tabela 4.12</b> – Ecotoxicidade dos lixiviados dos carbonizados para a bactéria <i>V. fischeri</i> ....	45
<b>Tabela 4.13</b> – Caracterização ecotoxicológica dos carbonizados de acordo com o critério (SCT).....	46
<b>Tabela 4.14</b> – Parâmetros cinéticos obtidos do ajustamento dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens.....	52
<b>Tabela 4.15</b> – Parâmetros resultantes da modelação das isotérmicas de adsorção de $\text{Cr}^{3+}$ pelos modelos de Langmuir e Freundlich.....	56





## LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA

**b** – constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ )

**BET** – Burnauer – Emmett - Teller

**bhic** – base húmida isenta de cinzas

**BJH** – Barrett, Joyner e Halenda

**bs** – base seca

**C** – Teor de cinzas (% m/m)

**C<sub>0</sub>** – Concentração inicial de  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

**CA** – Casca de arroz

**CE** – Cepo de eucalipto

**C<sub>e</sub>** – Concentração do soluto no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

**CE<sub>50</sub>** – Concentração efetiva que provoca inibição de 50% da bioluminescência da *Vibrio fischeri*

**CEMWE** – *Criteria and Evaluation Methods of Waste Ecolotoxicity*

**CF** – Teor de carbono fixo (% m/m)

**CI** – Carbono Inorgânico

**C<sub>f</sub>** – Concentração final de  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

**CM** – Carolo de milho

**COT** – Carbono Orgânico Total

**EEA** – Espectrometria de Absorção Atômica

**GEE** – Gases de Efeito Estufa

**H** – Teor de Humidade (% m/m)

**HF** – Ácido fluorídrico

**HNO<sub>3</sub>** – Ácido nítrico

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** – Peróxido de hidrogénio

**IFN6** – 6º Inventário Florestal Nacional

**IUPAC** – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

**K<sub>F</sub>** – Constante de Freundlich ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ )

**K<sub>f</sub>** – Constante de pseudo-primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ )

**K<sub>s</sub>** – Constante de pseudo-segunda ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )

**LNEG – UB** – Unidade de Bioenergia do Laboratório Nacional de Energia e Geologia

**L/S** – razão Líquido/Sólido ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )

**m** – massa de carbonizado utilizada nos ensaios de adsorção

**m<sub>C1</sub>** – massa do cadinho sem tampa (tara a 550 ou a 750 °C) (g)

**m<sub>C2</sub>** – massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes a calcinação a 550 ou a 750 °C (g)

**m<sub>C3</sub>** – massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a calcinação a 550 ou a 750 °C (g)

**m<sub>H1</sub>** – massa do cadinho sem tampa (tara a 105 °C) (g)

**m<sub>H2</sub>** – massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes da secagem a 105 °C (g)

**m<sub>H3</sub>** – massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a secagem a 105 °C (g)

**m<sub>MV1</sub>** – massa do cadinho com tampa (tara a 900 °C ou a 950 °C) (g)

**m<sub>MV2</sub>** – massa do cadinho com tampa e amostra, antes da calcinação a 900 ou a 950 °C (g)

**m<sub>MV3</sub>** – massa do cadinho com tampa e amostra, após a calcinação a 900 ou a 950 °C (g)

**MV** – Teor de matéria volátil (% m/m)

**n** – expoente de Freundlich (adimensional)

**η** – Percentagem de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  (%)

**q** – Capacidade de adsorção ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

**q<sub>e</sub>** – quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

**q<sub>exp</sub>** – capacidade de adsorção ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

**q<sub>máx</sub>** – Capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

**q<sub>t</sub>** – quantidade de soluto adsorvido no tempo t ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

**R<sup>2</sup>** – Coeficiente de correlação

**RE** – Razão de Equivalência

**RSU** – Resíduos Sólidos Urbanos

**S<sub>BET</sub>** – Área específica aparente (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)

**SCT** – Sistema de Classificação de Toxicidade

**SDT** – Sólidos Dissolvidos Totais

**t** – tempo de contacto (min)

**u.m.a** – unidades de massa atómica

**UT** – Unidade de Toxicidade

**V** - Volume de solução em contacto com o carbonizado que contém Cr<sup>3+</sup> (L)

**VLE** – Valor Limite de Emissão

**V<sub>meso</sub>** – Volume de mesoporos (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)

**V<sub>micro</sub>** – Volume de microporos (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)

**V<sub>Total</sub>** – Volume total de poros (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)

**WET** – *Whole Effluent Toxicity*



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Enquadramento e justificação do estudo

A presente dissertação foi desenvolvida no âmbito de um projeto nacional denominado por “Ricevalor – Energetic valorisation of wastes obtained during rice production in Portugal”, o qual foi coordenado pelo LNEG e onde participaram a FCT-UNL e a empresa de produção e processamento de arroz Orivárzea. O projeto teve como principal objetivo o estudo de novas vias de valorização dos resíduos gerados na produção e processamento do arroz, em Portugal, a partir da aplicação das tecnologias de co-gasificação e co-pirólise. Este projeto incluía também o estudo das características dos materiais sólidos (carbonizados, ou “char” tal como são designados na terminologia inglesa) produzidos durante a co-gasificação e a co-pirólise dos resíduos provenientes do cultivo e processamento do arroz.

O presente trabalho focou-se nos carbonizados provenientes do processo de co-gasificação, enquanto, que os carbonizados do processo de pirólise foram objeto de estudo noutra dissertação. Para a realização do presente trabalho consideraram-se três resíduos de biomassa muito importantes em Portugal, devido à importância das culturas que lhes dão origem: casca de arroz (CA), carolo de milho (CM) e biomassa lenho-celulósica proveniente dos cepos de eucalipto (CE). Os ensaios de co-gasificação foram realizados com mistura de CA e CM, ou com CA e CE. Os carbonizados obtidos nestes ensaios de co-gasificação foram estudados no sentido de se avaliar a sua capacidade para serem utilizados como materiais adsorventes de  $\text{Cr}^{3+}$ , presente em meio líquido.

A poluição de sistemas hídricos devido a metais pesados é um problema ambiental a nível mundial, visto que a água constitui um bem essencial para a manutenção de ecossistemas naturais e para todos os seres vivos. A libertação destes metais no ambiente está associada às atividades de mineração, à produção de papel, baterias e fertilizantes, às atividades metalúrgicas, galvanoplastia e curtumes, entre outros setores industriais. A contaminação ambiental com estes metais representa uma ameaça para o ambiente e para a saúde pública, devido à sua toxicidade, persistência nos compartimentos ambientais e às propriedades de bioacumulação e bioamplificação de alguns deles (Moyo *et al.*, 2012).

Metais como o cádmio, o zinco, o cobre, o níquel, o chumbo, o mercúrio e o crómio são frequentemente encontrados nos efluentes daquelas indústrias, sendo necessária a sua remoção. Este processo de remoção pode ocorrer através de métodos como a precipitação química, a permuta iónica, a separação por membranas, a osmose inversa, o tratamento eletroquímico, a extração por solventes, entre outros processos (Wan Ngh & Hanafiah, 2008). No entanto, estas tecnologias nem sempre são eficazes, ou são excessivamente dispendiosas e inadequadas, considerando os grandes volumes de águas residuais a tratar (Volesky, 2001).

Um processo bastante utilizado na remoção de metais a partir de águas residuais, tanto urbanas como industriais, é a adsorção por carvão ativado, devido à sua simplicidade, elevada eficiência e possível utilização de uma vasta gama de adsorventes. No entanto, o uso de carvão ativado comercial apresenta um custo relativamente elevado, restringindo assim a sua aplicação (Senthil Kumar *et al.*, 2010).

Vários estudos têm sido realizados, nos últimos anos, com o objetivo de se encontrar adsorventes alternativos mais económicos para o tratamento das águas. O recurso a diferentes tipos de biomassa, ou resíduos de biomassa, como adsorventes, tem vindo a ganhar cada vez mais atenção, devido ao seu baixo custo e às suas capacidades de remoção de metais. Estes podem ser utilizados naturalmente (bio-adsorção) ou com algumas modificações estruturais e químicas – produção de carvão ativado alternativo para processos de adsorção (Siti *et al.*, 2013).

A conversão de resíduos de biomassa, provenientes de várias fontes, em produtos com interesse energético e em materiais porosos, ambientalmente estáveis, para a aplicação como adsorventes, constitui uma forma de valorização desses resíduos em produtos úteis (McKendry, 2002).

Uma das tecnologias mais promissoras para a valorização de resíduos de biomassa é a gasificação, devido à sua capacidade de rápida conversão de elevadas quantidades e diversos tipos de biomassa (i) num gás de síntese, com valor energético e que é facilmente armazenável e transportável, e (ii) em materiais sólidos porosos (carbonizados) que podem ser valorizados como adsorventes (Carvalho, 2014).

Dada a importância de se desenvolver processos mais rentáveis para obtenção de novos produtos a partir de diferentes resíduos, foram utilizados, na presente dissertação, materiais carbonizados resultantes da co-gasificação de diferentes resíduos de biomassa, nomeadamente da CA, CM e CE para se estudar a viabilidade da sua aplicação como adsorventes de  $\text{Cr}^{3+}$  presente em meio líquido.

## **1.2. Objetivos da dissertação**

O objetivo principal do presente trabalho consistiu na avaliação da capacidade de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ , presente em meio aquoso, por carbonizados resultantes do processo de co-gasificação da mistura três resíduos de biomassa com importância nacional, devido aos elevados quantitativos que lhe estão associados, no conjunto de resíduos produzidos nos setores agrícola e florestal, nomeadamente a CA, o CM e o CE.

Os objetivos específicos do presente trabalho foram os seguintes:

- Caracterização dos materiais de partida (casca de arroz - CA, carolo de milho - CM e cepo de eucalipto - CE) com base em ensaios de caracterização mineral, análise próxima e ensaio de lixiviação;
- Caracterização dos dois carbonizados resultantes da co-gasificação de CA + CM e de CA + CE, com base em ensaios de caracterização mineral, análise próxima, análise elementar, caracterização textural e ensaios de lixiviação;
- Avaliação da capacidade de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ , presente em meio aquoso, pelos dois carbonizados, através do estudo das condições ótimas de adsorção (variáveis estudadas: pH, concentração inicial de  $\text{Cr}^{3+}$ , concentração inicial de carbonizado e tempo de contacto).

## **1.3. Estrutura da dissertação**

A presente dissertação encontra-se estruturada nos seguintes cinco capítulos:

- 1. Introdução:** Neste capítulo são expostos o enquadramento geral ao tema, os objetivos e a respetiva estrutura da presente dissertação.
- 2. Revisão da Literatura:** Neste capítulo são abordados os fundamentos teóricos

relativos à temática em estudo, nomeadamente a presença de metais pesados em meio hídrico, o processo de adsorção, a produção e consumo dos tipos de biomassa estudados e, por fim, uma abordagem ao processo de gasificação.

- 3. Materiais e Métodos:** Neste capítulo apresentam-se a descrição dos materiais, as etapas metodológicas e os procedimentos adotados durante a elaboração do presente trabalho.
- 4. Resultados e Discussão:** Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no trabalho realizado.
- 5. Conclusão:** Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões do presente estudo, bem como as propostas para desenvolvimentos futuros.



## **2. REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1. Metais Pesados**

Os metais encontram-se distribuídos pelos compartimentos ambientais, quer pelos ciclos geológicos, quer pelos ciclos biológicos. No entanto, muitos metais devido à sua toxicidade e à acumulação potencial nos organismos vivos, em concentrações elevadas, representam um risco para o biota e para a saúde pública (Arain *et al.*, 2008).

Os metais pesados são elementos que apresentam uma massa atômica entre 63,5 e 200,6 u.m.a (unidades de massa atômica), e uma densidade superior a 5 g.cm<sup>-3</sup> (Fu & Wang, 2011). Alguns destes elementos são necessários aos organismos vivos em concentrações muito reduzidas, sendo designados por micronutrientes, tal como o cobalto, o cobre, o ferro, o manganésio, o molibdénio, o vanádio, o níquel, o estrôncio, o crómio e o zinco. Contudo, a sua presença em concentrações elevadas no organismo pode ser prejudicial para os seres vivos. Outros metais pesados, que não apresentam qualquer atividade biológica, como por exemplo o chumbo, o mercúrio ou o arsénio, são tóxicos e podem provocar alterações significativas nos processos bioquímicos dos seres vivos (Srivastava & Majumder, 2008; Arain *et al.*, 2008).

#### **2.1.1. Metais pesados em sistemas aquáticos**

A poluição provocada por metais pesados é um problema ambiental grave, especialmente em sistemas aquáticos, pois estes são bastante sensíveis e considerados como o principal vetor de doenças nos seres vivos (Arain *et al.*, 2008; Bahadir *et al.*, 2007).

A qualidade da água de superfície de uma região encontra-se condicionada tanto por processos naturais (erosão do solo, precipitação, tipo e quantidade do coberto vegetal, entre outros fatores) como por atividades antropogénicas, nomeadamente a influência das atividades urbanas, industriais, agrícolas e o aumento da exploração dos recursos hídricos (Arain *et al.*, 2008; Mendes, 2013). O desenvolvimento tecnológico e a crescente atividade industrial são considerados como sendo as principais causas da libertação de metais pesados para o ambiente, o que representa uma ameaça significativa para os compartimentos ambientais e para a saúde pública, devido à sua toxicidade, acumulação

na cadeia alimentar e persistência no ambiente. Metais pesados como o chumbo, o mercúrio, o cobre, o cádmio, o níquel, o crómio e o zinco encontram-se entre os poluentes mais comuns em efluentes industriais, a partir de processos de tratamento de superfícies metálicas, atividades de mineração, fundição, produção de pilhas e baterias, curtumes, refinação de petróleo, produção de tintas, produção de pesticidas, entre outras atividades industriais. Estes metais podem ser tóxicos para os seres vivos e para a espécie humana (Bahadir *et al.*, 2007).

Os metais encontram-se presentes nos sistemas aquáticos fundamentalmente como iões dissolvidos, em complexos orgânicos e inorgânicos e/ou coloides, associados a material particulado em suspensão, ou em sedimentos. As concentrações destes iões metálicos, em sistemas aquáticos, são fortemente dependentes dos processos biológicos, do potencial redox dos meios, força iónica e do pH, bem como das atividades de quelantes orgânicos e inorgânicos (Arain *et al.*, 2008; Wan Ngah & Hanafiah, 2008).

### **2.1.2. O Crómio**

O crómio é um metal bastante resistente à corrosão e pode ser encontrado naturalmente no solo, água, rochas, animais e plantas, geralmente em concentrações reduzidas. Possui diferentes estados de oxidação, sendo os mais comuns e estáveis o  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$  (Dubey & Gopal, 2007; Martins, 2004).

A toxicidade deste metal depende do seu estado de oxidação, sendo o  $\text{Cr}^{6+}$  mais tóxico do que o  $\text{Cr}^{3+}$ . O  $\text{Cr}^{6+}$  apresenta efeitos cancerígenos e mutagénicos para os seres vivos, acumula-se na cadeia alimentar podendo provocar problemas de saúde humana, desde uma irritação simples da pele até cancro de pulmão (Fu & Wang, 2011).

O  $\text{Cr}^{3+}$  é um micronutriente necessário para o ser humano, pois intervém na manutenção do metabolismo dos lípidos, proteínas e glucose. Este metal não apresenta praticamente toxicidade em doses entre 50 - 200  $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ . No entanto, apesar de essencial, a concentração aceitável no corpo humano é de 30  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  de peso. Os níveis de concentração superiores podem provocar graves problemas na saúde humana, nomeadamente perturbações estruturais na membrana de eritrócitos humanos, alteração da permeabilidade da

membrana biológica, afetando a função dos recetores, canais iónicos e enzimas encontradas nas membranas dos eritrócitos (Martins, 2004)

Grande parte das emissões de  $\text{Cr}^{3+}$  para o ambiente são de origem antropogénica. Os compostos de  $\text{Cr}^{3+}$  são muito utilizados em indústrias modernas, tais como o curtimento de couro, têxteis, galvanoplastia, acabamento de metais, tintas e pigmentos. Desta utilização resulta a presença significativa deste metal nos efluentes industriais daqueles setores de atividade, o que obriga à sua eliminação prévia antes da descarga do efluente num meio recetor (Wu *et al.*, 2008).

Nas descargas de metais pesados nos sistemas aquáticos encontram-se definidos valores-limite de emissão, sendo os efluentes industriais especialmente controlados pela legislação que a eles se aplica.

Na Tabela 2.1 encontra-se representado o Valor Limite de Emissão de Crómio total e  $\text{Cr}^{6+}$  na descarga de águas residuais, segundo o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto.

**Tabela 2.1** – Valores-limite de emissão (VLE) de Cr total e  $\text{Cr}^{6+}$  na descarga de águas residuais, segundo o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto.

Parâmetro	Expressão do resultado	VLE
Cr total	$\text{mg Cr.L}^{-1}$	2,0
$\text{Cr}^{6+}$	$\text{mg Cr}^{6+}.\text{L}^{-1}$	0,1

### 2.1.3. Métodos convencionais de remoção de metais

Os principais métodos utilizados para a remoção ou redução da concentração de metais presentes em águas residuais, nomeadamente do Cr, incluem a coagulação, a precipitação química, a permuta iónica, a separação por membranas, a eletrólise e a eletrodialise. No entanto, apesar da sua grande eficiência, estes processos apresentam várias desvantagens, tal como o custo elevado, o elevado consumo de energia e a produção de resíduos tóxicos (lamas com elevada concentração do metal) (Tan *et al.*, 2015). Surge assim a necessidade de se desenvolverem tecnologias mais baratas e com elevada eficácia na remoção do Cr.

A adsorção tornou-se num dos tratamentos alternativos nos últimos anos, por ser um processo bastante eficaz, de baixo custo e por apresentar uma ampla aplicação na remoção de metais em solução. Neste contexto, a procura de adsorventes de baixo custo e com capacidade de remoção de metais tem aumentado significativamente. Estes podem ser de origem mineral, orgânica ou biológica, zeólitos, subprodutos industriais, resíduos agrícolas, diferentes tipos de biomassa e materiais poliméricos (Genc & Oguz, 2010).

## **2.2.Adsorção**

### **2.2.1. Descrição sumária do processo de adsorção**

A adsorção é um processo físico-químico que consiste na transferência de um ou mais solutos (adsorbato) de um fluido para a superfície de um sólido (adsorvente). Neste processo, as moléculas do adsorbato, presentes no fluido, são atraídas para a zona da interface do adsorvente, devido à existência de forças atrativas não compensadas do material adsorvente (Ruthven, 1984).

A adsorção é um fenómeno de superfície, pelo que a capacidade de adsorção se encontra diretamente relaciona com a superfície total do adsorvente, ou seja quanto maior for a sua superfície, maior será a eficiência de adsorção. Esta depende também do tipo e do tamanho dos poros que conduzem ao interior do adsorvente, da sua distribuição e da natureza da superfície do adsorvente, sendo por este motivo utilizados adsorventes normalmente sólidos com partículas porosas e com elevadas áreas superficiais (Klobes *et al*, 2006; Mendes, 2013).

De acordo com a natureza das forças envolvidas no processo de adsorção, podem considerar-se dois tipos de adsorção: a adsorção física (fisissorção) e a adsorção química (quimissorção).

A adsorção física envolve forças intermoleculares relativamente fracas do tipo de Van der Waals. Neste processo as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície podendo formar uma camada (monocamada) ou camadas moleculares sobrepostas (multicamadas), conduzindo à diminuição das forças de adsorção à medida que o número de camadas aumenta (Klobes *et al*, 2006; Sing *et al.*, 1985).

Na adsorção química, as interações são mais fortes, ocorrendo essencialmente a formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do adsorvente. Neste caso, é formada apenas uma única camada molecular (monocamada) e as forças de adsorção diminuem à medida que aumenta a extensão da superfície ocupada (Klobes *et al*, 2006; Sing *et al.*, 1985).

Na tabela 2.2 encontram-se apresentadas, de forma resumida as principais características que diferenciam estes dois tipos de adsorção (Ruthven, 1984).

**Tabela 2.2** - Principais características da adsorção física e química (Ruthven, 1984).

<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção química</b>
Promovida por forças de Van der Waals	Promovida por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Baixo calor de adsorção (menor que 2-3 vezes o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (maior que 2-3 vezes o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Significativa apenas à temperatura ambiente	Possível para uma gama alargada de temperaturas
Mono ou multicamada	Somente monocamada
Sem transferência de eletrões, embora possa ocorrer polarização	Com transferências de eletrões e formação de ligações químicas com a superfície do adsorvente
Rápida, pouco ativada e reversível	Instantânea, mas ativada, por ser lenta e irreversível

No processo de adsorção torna-se fundamental classificar os poros de acordo com os seus tamanhos, uma vez que a estrutura porosa do adsorvente tem um efeito importante no próprio processo de adsorção. Segundo a IUPAC, os poros podem ser classificados segundo o seu diâmetro, da seguinte forma (Sing *et al.*, 1985):

- Microporos: diâmetro < 2 nm
- Mesoporos: diâmetro no intervalo de 2 – 50 nm
- Macroporos: diâmetro > 50 nm

O processo de adsorção é influenciado por vários fatores físico-químicos, tais como a área superficial do adsorvente, a natureza do solvente e do soluto, a solubilidade do soluto, o pH da solução, o tempo de contacto entre o adsorvente e adsorbato, a concentração de adsorvente e a temperatura do meio (Che & Way, 2008; Pelleri *et al.*, 2012).

### **2.2.2. Materiais adsorventes utilizados na remoção de $\text{Cr}^{3+}$**

O carvão ativado é um dos adsorventes mais antigos usados na indústria. É amplamente utilizado nos tratamentos de efluentes para remoção de compostos orgânicos dissolvidos e metais pesados, entre os quais se encontra o Cr. O seu elevado número de poros forma uma área superficial interna muito elevada, conferindo-lhe assim uma elevada capacidade de adsorção (Di Natale *et al.*, 2007; Siti *et al.*, 2013).

No entanto, o uso deste adsorvente apresenta desvantagens: o elevado custo de aquisição e uma vez saturado tem que ser regenerado ou eliminado, o que é oneroso. Em alguns casos, a sua regeneração é pouco eficiente ou, quando é realizada, possui um limite para o número de regenerações sucessivas (normalmente de três) (Duarte, 2006).

Recentemente têm sido realizados estudos no sentido de encontrar adsorventes mais económicos e eficazes para o tratamento das águas residuais. Neste sentido, têm sido utilizados vários materiais alternativos, como produtos naturais, bioadsorventes, derivados de resíduos industriais, florestais e agrícolas, devido às suas potenciais capacidades de adsorção, disponibilidade, abundância e baixo custo (Siti *et al.*, 2013). Alguns dos materiais que têm sido usados na remoção de crómio foram os seguintes: resíduos agrícolas (bagaço de cana-de-açúcar, carolo de milho, casca de arroz, casca de côco), resíduos industriais (desperdícios de carvão, cinzas volantes, lamas, escórias), bioadsorventes (quitina, quitosano, turfa), resíduos florestais (ramos, folhas e cepo de diferentes espécies de árvores, entre elas, o eucalipto), entre outros materiais (Mohan & Pittman, 2006; Mohan *et al.*, 2006).

## **2.3. Resíduos de biomassas**

### **2.3.1. Valorização de resíduos de culturas agrícolas**

A atividade agrícola ocupa em Portugal uma área de cerca de 2,1 milhões de hectares, o que corresponde a 24% do território nacional (ICNF, 2013). Esta atividade é responsável pela produção de uma grande variedade de resíduos que podem ser valorizados como fonte de energia ou mesmo como adsorventes de baixo custo.

Estes produtos e resíduos incluem produtos amiláceos, celulósicos e lenhoso-celulósicos que podem ser convertidos, por diversos processos, como fermentação, pirólise, gasificação, combustão, em combustíveis e/ou em diversos materiais.

#### **2.3.1.1. Resíduos da cultura e processamento de arroz**

O arroz é uma das culturas anuais de grande importância para o sector agrícola na Europa, especialmente na área do Mediterrâneo, e no mundo. Em Portugal, este é o segundo cereal com maior produção absoluta anual, com um valor de produção de 180,2 mil toneladas (INE, 2013).

O cultivo e processamento deste cereal originam uma quantidade significativa de resíduos, tais como a CA, a palha de arroz (PA), plásticos provenientes das embalagens de produtos fitossanitários, adubos e fertilizantes, bem como os plásticos e o cartão utilizados no embalamento final do arroz processado (Carvalho, 2014).

No que diz respeito à CA, em Portugal são gerados cerca de  $1,64 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$  deste resíduo. Atualmente, a CA é utilizada em aviários, na cama de aves, e na produção de rações para animais (Carvalho, 2014).

A CA possui uma composição variável consoante as características do solo e as condições da cultura. No entanto, a CA é constituída essencialmente por celulose ( $> 38,4\%$ ) e lenhina ( $> 29,4\%$ ). Este resíduo apresenta um potencial energético de aproximadamente  $12,9 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ , o que permite a sua utilização em processos termoquímicos, como a gasificação e a pirólise, para a produção de energia (Akgün & Luukkanen, 2012).

Além da valorização energética, surgiu recentemente o interesse na utilização da CA como adsorvente para a remoção de poluentes, nomeadamente metais das águas residuais industriais. Este resíduo demonstra ter uma elevada capacidade de adsorção devido à sua porosidade e ao elevado teor de sílica e carbono que possui (Bazargan *et al.*, 2015; Noor Syuhadah & Rohasliney, 2012). Está ainda por estudar a capacidade adsorvente dos carbonizados resultantes da co-gasificação da CA com outros resíduos agrícolas e florestais.

#### **2.3.1.2. Resíduos da cultura do milho: o carolo do milho (CM)**

O milho, tal como o arroz, é uma cultura de grande importância para o sector agrícola na Europa e no mundo. Em Portugal, esta cultura tem vindo a crescer, sendo atualmente o cereal com a maior produção absoluta anual de 929,5 mil toneladas (INE, 2013).

O cultivo e processamento de milho também geram uma grande quantidade de resíduos, entre eles encontra-se o CM. Estima-se que, em Portugal, são gerados e deixados nos solos agrícolas, cerca de 140 mil toneladas de CM (Revista de Agropecuária, 2013).

Este resíduo é constituído principalmente por celulose, hemicelulose e uma pequena fração de lenhina (Fonseca-Correa *et al.*, 2013). Apresenta um potencial energético de aproximadamente  $18,0 \text{ MJ.kg}^{-1}$ , o que permite realizar a sua valorização energética através de processos termoquímicos (Kaliyan & Morey, 2010).

Para além de poder ser utilizado como um combustível para a produção de energia, o carolo do milho apresenta diversas outras utilizações, tais como fonte de fibra alimentar, absorvente para camas de animais domésticos e de produção agropecuária, excipiente para indústria farmacêutica e agro-química, produção de carvão vegetal e carvão ativado, entre outras utilizações (Revista de Agropecuária, 2013).

#### **2.3.2. Valorização dos resíduos da cultura florestal**

A floresta Portuguesa ocupa cerca de 3,2 milhões de hectares, o que corresponde a 35% do território nacional. De acordo com o 6º Inventário Florestal Nacional (IFN6), os géneros com maior representatividade, em Portugal, são o pinheiro bravo, o eucalipto e o sobreiro



(ICNF, 2013). O eucalipto é atualmente o género com a maior representatividade na floresta portuguesa, ocupando mais de 25% da área florestal nacional, dado que é a matéria-prima principal da indústria da produção de pasta para papel (INE, 2013).

As operações de exploração florestal (podas, desbastes, cortes, etc.) geram resíduos florestais, como os topos, ramos, incluindo folhas ou agulhas e cepos. A exploração e valorização destes resíduos para a produção de energia tem vindo a despertar um grande interesse, permitindo também a diminuição significativa da carga térmica dos povoamentos florestais o que, consequentemente, diminui o risco de incêndio (Netto, 2008).

#### **2.3.2.1. Resíduos da cultura de eucalipto**

O eucalipto têm vindo a ganhar importância na floresta mediterrânica, devido ao desenvolvimento da indústria de pasta para papel. Em Portugal, o eucalipto é um dos géneros florestais mais abundantes, ocupando uma área representativa de 811,9 mil ha (ICNF, 2013).

Dada a significativa importância desta cultura florestal, os resíduos que origina adquirem também uma relevância considerável, devido às elevadas quantidades que lhes estão associadas. Entre esses resíduos encontram-se os cepos que se obtêm após o corte das árvores. Estima-se que a quantidade de cepos de eucalipto seja de  $40 \text{ t.ha}^{-1}$  em 2ª rotação (Morais, 2012).

Este resíduo apresenta propriedades interessantes que permitem a sua valorização através de processos térmicos, uma vez que se trata de biomassa lenho-celulósica, com elevado teor de matéria orgânica, baixo teor de água e poder calorífico relativamente elevado (aproximadamente  $19,4 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ).

### **2.4. Gasificação**

Atualmente, reconhecendo as várias limitações das tecnologias de produção de biocombustíveis, em termos de potencial de recursos, redução de gases com efeito de estufa (GEE) e de viabilidade económica, surge um interesse considerável em novas vias de

valorização que permitam utilizar uma ampla gama de matérias-primas, com menor emissão de GEE e que apresentem custos reduzidos (Patel, 2013)

A gasificação é uma das tecnologias mais promissoras para converter biomassa, resíduos de biomassa e outros tipos de resíduos, como resíduos sólidos urbanos, resíduos de plástico, entre outros, em gases combustíveis para produção de energia (Asadullah, 2014).

Combustíveis fósseis, tais como o carvão e o petróleo, materiais de baixo valor e resíduos pesados de refinaria, lamas do tratamento de águas residuais urbanas, e derivados de hidrocarbonetos clorados, têm sido utilizados com sucesso em operações de gasificação. Diferentes tipos de biomassa e resíduos de culturas agrícolas também têm sido utilizados com sucesso na gasificação (Asadullah, 2014; Sadaka, 2008).

Uma característica importante desta tecnologia é a capacidade de produção de um gás de síntese (“syngas”), de elevada qualidade, que pode ser posteriormente utilizado na produção de outras formas de energia ou em processos de fabrico de produtos químicos (Patel, 2013).

Para além da produção de um gás de síntese, também resulta, do processo de gasificação uma fração sólida, designada por carbonizados (“chars”), cujas propriedades, tais como a porosidade e química de superfície, permitem a sua utilização como adsorvente na remoção de metais presentes em meio aquoso (Labegalini, 2013).

#### **2.4.1. Processo de Gasificação**

A gasificação consiste num processo termoquímico que permite a conversão de um determinado material de partida (combustíveis fósseis, biomassa e resíduos) numa mistura de gases combustíveis, denominado gás de síntese, através da sua oxidação parcial, a temperaturas elevadas (700-1000 °C). Este processo é realizado num ambiente com um valor sub-estequiométrico de oxigénio ( $0 < RE < 1$ ; RE: razão de equivalência entre oxigénio fornecido no processo de gasificação e o oxigénio estequiométrico). O agente oxidante utilizado pode ser o ar atmosférico, vapor de água ou oxigénio, existindo vantagens e desvantagens na escolha de cada um (Carvalho, 2014; Sadaka, 2008)

O ar atmosférico utilizado como agente oxidante apresenta a vantagem de ser mais barato. No entanto, este dilui o gás de síntese em aproximadamente 50%, devido ao azoto presente no ar, reduzindo significativamente o seu poder calorífico. O ar torna-se assim vantajoso apenas em situações de queima local do gás de síntese. Contrariamente a este, a utilização de vapor de água ou oxigénio resulta num gás de síntese com um poder calorífico mais elevado, sendo no entanto os custos associados à sua utilização mais elevados (Mec, 2014).

O gás de síntese produzido na gasificação é constituído por monóxido de carbono (CO), hidrogénio (H<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>) e uma mistura de outros gases. O processo de gasificação ocorre em três fases (Henriques, 2009):

- 1ª Fase – Secagem da biomassa: onde ocorre a evaporação da humidade;
- 2ª Fase – Pirólise: consiste na decomposição térmica na ausência de oxigénio;
- 3ª Fase – Gasificação: redução e oxidação parcial dos produtos resultantes da pirólise.

O teor de humidade também apresenta um papel importante na gasificação, uma vez que o vapor resultante da humidade funciona como um agente que reage com os compostos voláteis ou com o carvão e converte-os em produtos gasosos. Este participa ainda na reação da água com o gás, aumentando o teor de hidrogénio do gás. Contudo, a humidade contida em excesso na biomassa (superior a 40% do peso) pode provocar a redução da eficiência térmica do sistema de gasificação. Como o processo de secagem total da biomassa apresenta um custo elevado e é necessário adicionar-se água ao processo, recomenda-se que a biomassa apresente uma percentagem de humidade entre 12 e 20% (Carvalho, 2014).



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente estudo foram testados dois carbonizados de gasificação para a remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  presente em meio líquido. Estes materiais resultam do processo de gasificação de três resíduos de biomassa, com grande importância a nível nacional, europeu e mundial: a casca de arroz (CA), o cepo de eucalipto (CE) e o carolo de milho (CM). Este trabalho compreendeu três etapas distintas, nomeadamente: 1. A caracterização dos materiais de partida; 2. A caracterização dos materiais carbonizados; 3. Ensaios de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  pelos materiais carbonizados.

#### 3.1. Caracterização dos materiais de partida

Os materiais de partida (Figura 3.1), nomeadamente, a CA, o CE e o CM, foram caracterizados através de análise próxima, caracterização mineral e de um ensaio de lixiviação.

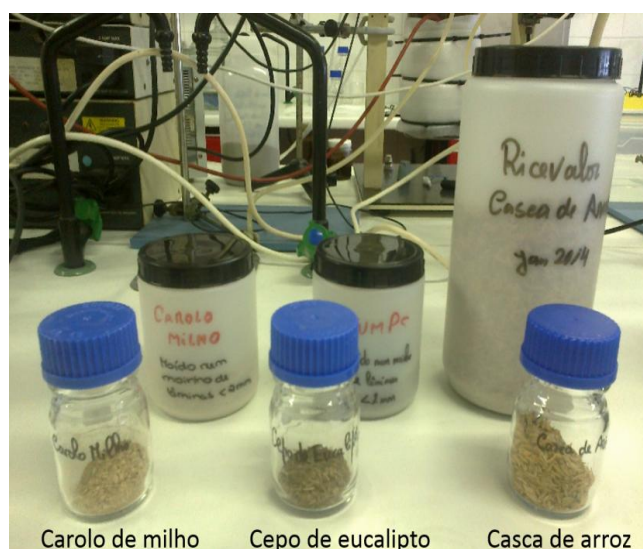


Figura 3.1 – Materiais de partida estudados na presente dissertação

##### 3.1.1. Análise Próxima

Na análise próxima foram determinados os teores de humidade, cinza, matéria volátil e carbono fixo através dos procedimentos descritos na tabela 3.1. Para a realização destes ensaios utilizaram-se cadinhos de fibra de vidro onde foi introduzido  $1,0 \pm 0,1$  g de amostra. Os cadinhos foram colocados numa mufla micro-ondas (marca CEM, modelo MAS 7000) e pesados numa balança analítica (Denver Instruments, modelo TR-204, precisão de  $\pm 0,1$  mg).

**Tabela 3.1** – Normas e metodologias utilizadas na análise próximas dos materiais de partida (Godinho, 2015)

Amostra	Parâmetro (% m/m)	Norma	Procedimento	Fórmulas de cálculo
Biomassa	Teor de Humidade (H)	EN 14774-3	Cadinho sem tampa; T= 105 ± 2°C durante 2 h	$H (\%) = \frac{(m_{H2}-m_{H3})}{(m_{H2}-m_{H1})} * 100 \quad (\text{Eq. 2.1})$
	Matéria volátil (MV)	EN 15148	Cadinho com tampa; T= 900 ± 10°C durante 7 min	$MV (\%) = \left[ \frac{(m_{MV2}-m_{MV3}).100}{m_{MV2}-m_{MV1}} - H \right] * \left( \frac{100}{100-H} \right) (\text{Eq. 2.2})$
	Teor de Cinzas (C)	EN 14775	Cadinho sem tampa; T= 550 ± 10°C durante 60 min	$C (\%) = \left[ \frac{(m_{C2}-m_{C3}).100}{m_{C2}-m_{C1}} * 100 \right] * \left( \frac{100}{100-H} \right) (\text{Eq. 2.3})$
	Carbono Fixo (CF)	EN 14774-1	Recorreu-se à Equação 2.4	$CF (\%) = 100 - (H + MV + C) (\text{Eq. 2.4})$

$m_{H1}$  – massa do cadinho sem tampa (tara a 105 °C) (g);

$m_{H2}$  – massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes da secagem a 105 °C (g);

$m_{H3}$  – massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a secagem a 105 °C (g);

$m_{MV1}$  – massa do cadinho com tampa (tara a 900 °C) (g);

$m_{MV2}$  – massa do cadinho com tampa e amostra, antes da calcinação a 900 °C (g);

$m_{MV3}$  – massa do cadinho com tampa e amostra, após a calcinação a 900°C (g);

$m_{C1}$  – massa do cadinho sem tampa (tara a 550°C) (g);

$m_{C2}$  – massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes a calcinação a 550°C (g);

$m_{C3}$  – massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a calcinação a 550 °C (g).

### 3.1.2. Análise Mineral

Na análise mineral, as amostras foram submetidas a uma digestão ácida, com o objetivo de se quantificar, no digerido ácido, a concentração de 20 elementos químicos, nomeadamente Cd, Cr, Ni, Zn, Mo, Cu, Pb, Ba, Ca, Fe, Mg, Al, K, Na, Si, Ti, As, Se, Sb e Hg.

A digestão ácida das amostras foi realizada de acordo com a norma europeia EN 15290, utilizando-se 3 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% v/v), 8 mL HNO<sub>3</sub> (65% v/v) e 2 mL HF (40% v/v) para 0,3 ± 0,1 mg de amostra, previamente triturada por um moinho de lâminas (marca Fagor). A digestão foi realizada em vasos fechados, sob radiação micro-ondas (digestor micro-ondas da marca *Milestone*, modelo *Ethos* 1600). Este programa de digestão ácida ocorreu em duas etapas: etapa 1 - potência de 400 W, de forma a atingir a temperatura de 190 °C durante 15 minutos; etapa 2 - potência para 350 W, para manter a temperatura de 190 °C durante 20 minutos. Posteriormente procedeu-se ao arrefecimento das amostras em banho de água e adicionou-se 20 mL de ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 4% m/v) de modo a neutralizar o HF. A neutralização ocorreu em duas etapas: etapa 1 - potência de 900 W para atingir rapidamente a temperatura de 150 °C; etapa 2 - potência para 500 W, durante 15 minutos, para manter a temperatura de 150 °C. Este processo também foi realizado numa estação de digestão por radiação micro-ondas (digestor micro-ondas da marca *Milestone*, modelo *Ethos* 1600).

Posteriormente, os digeridos ácidos foram filtrados para frascos de PE, através de filtros de fibra de vidro de porosidade <2 µm, para balões de 100 mL, perfazendo-se o volume com água ultrapura.

A leitura da concentração de cada elemento químico foi realizada por espectrometria de absorção atômica (*EAA Thermo Elementar Solaar, série M*, equipado com câmara de hidretos da marca *Unicam*, modelo VP 90).

### 3.1.3. Ensaio de Lixiviação

O ensaio de lixiviação foi realizado segundo a norma europeia EN 12457-2. Esta foi desenvolvida para medir a libertação de compostos orgânicos e inorgânicos dos lixiviados

de solo e materiais particulados. Aplica-se a solos e materiais particulados com um tamanho de partícula inferior ou igual a 4 mm.

Os ensaios de lixiviação dos materiais de partida foram realizadas num ciclo contínuo de 24 horas. As amostras foram inicialmente saturadas com água desionizada. Posteriormente, adicionou-se um volume adicional de água desionizada até ser atingida uma razão líquido-sólido (L/S) de 10 L.kg<sup>-1</sup>. A saturação prévia das amostras com água desionizada foi realizada devido a estas apresentarem um teor de humidade muito reduzido, o que levaria à absorção de uma quantidade de água significativa que não iria estar disponível para posterior caracterização.

As misturas, amostra + água desionizada foram colocadas em frascos de vidro *Schott*, com capacidade de 100 mL, em agitação constante de 10 rpm, num tambor com rotação topo-topo, durante 24 horas. Foram realizados duplicados para cada amostra. Após o período de lixiviação, as amostras foram filtradas sob vácuo, através de uma membrana filtrante de nitrato de celulose, com porosidade de 0,45 µm (marca *GVS Filter Technology*).

Por fim, as amostras foram divididas em dois volumes para diferentes determinações: um dos volumes foi utilizado para análise mineral, onde se adicionou 4% de HNO<sub>3</sub> (65% v/v, da marca *Panreac*) de forma a obter-se um valor de pH <2; o outro volume foi conservado a uma temperatura inferior a 4 °C, em frascos de vidro, tendo sido utilizado na caracterização química e ecotoxicológica.

### **3.1.3.1. Caracterização físico-química e mineral dos lixiviados**

Para os lixiviados dos materiais de partida, resultantes dos ensaios de lixiviação, foi realizada uma caracterização físico-química e mineral. Na caracterização mineral foram determinadas as concentrações de Cd, Cr, Ni, Zn, Mo, Cu, Pb, Ba, Ca, Fe, Mg, Al, K, Na, Si, Ti, Sb, Se, As e Hg, por espectrometria de absorção atómica (EEA) (*Thermo Elemental Solaar*, série M).

Na caracterização físico-química foram determinados os seguintes parâmetros: pH,



condutividade elétrica, teor em sulfatos, fluoretos e cloretos; sólidos totais dissolvidos (SDT), carbono orgânico total (COT) e carbono inorgânico (CI).

### **3.1.3.2. Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados**

De modo a avaliar-se os níveis de ecotoxicidade dos materiais de partida foi realizada uma caracterização ecotoxicológica dos seus lixiviados, através do bioindicador *Vibrio fischeri*, (bactéria marinha que se caracteriza pela capacidade natural de emitir luz - bioluminescência). Esta emissão de luz demonstra a sua relação com as características do meio onde se encontra inserida. Isto é, em condições de ausência de poluentes em concentrações significativas, este organismo emite uma determinada quantidade de luz, na presença de poluentes reduz a emissão de luz, fornecendo assim uma avaliação rápida da toxicidade da amostra (Gomes, 2007).

Os ensaios decorreram de acordo com a descrição técnica indicada pela norma internacional ISO 11348-3, tendo sido realizados num sistema Microtox®, modelo M500. O protocolo escolhido para a realização dos ensaios foi o *Whole Effluent Toxicity* (WET), uma vez que, permite testar concentrações de amostra até 99%. Neste procedimento, a inibição da luminescência da bactéria *Vibrio fischeri* foi determinada para um período de exposição aos lixiviados das amostras de 30 minutos. Os resultados obtidos foram expressos como concentração efetiva de lixiviado (em % v/v) que provoca uma redução de 50% da bioluminescência da bactéria *Vibrio fischeri* (CE<sub>50</sub>).

### **3.1.3.3. Classificação ecotoxicológica dos lixiviados**

Realizada a caracterização química e ecotoxicológica dos lixiviados, procedeu-se à comparação dos resultados obtidos através de duas metodologias, o regulamento CEMWE (*Criteria and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity*) e o sistema de classificação de toxicidade (SCT), para avaliar a ecotoxicidade dos carbonizados.

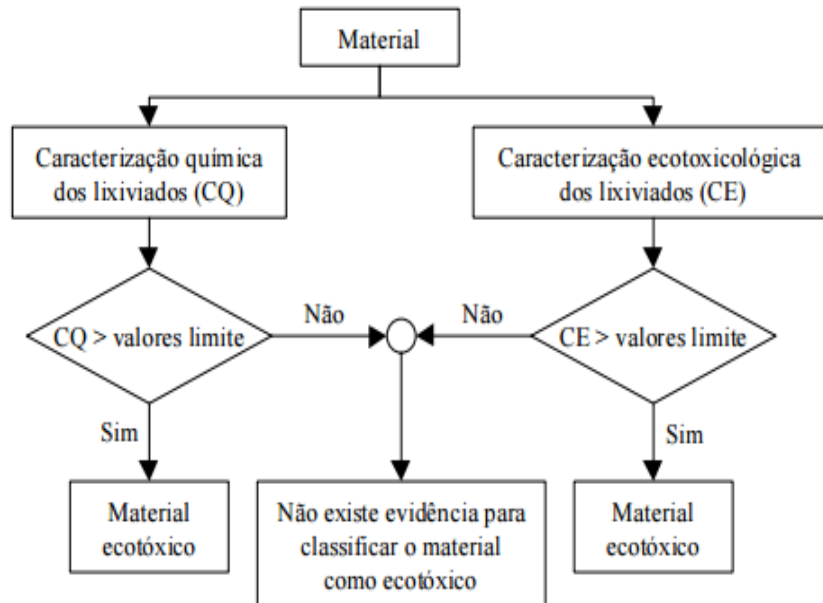
#### **a) Classificação segundo o regulamento CEMWE**

O regulamento "*Criterion and Evaluation Methods of Waste Ecotoxicity*" (CEMWE) foi desenvolvido pelo Ministério do Ambiente francês em 1998, como objetivo de

regulamentar a classificação europeia de resíduos definidos na Diretiva do Conselho nº 91/689/CEE, relativa aos Resíduos Perigosos sob o código H14 (resíduos com características ecotóxicas). Segundo esta metodologia, o nível ecotóxico de um resíduo deve ser avaliado de acordo com as suas propriedades químicas e ecotoxicológicas e dos seus lixiviados, obtidos pela norma europeia EN 12457 (Bernardo *et al.*, 2009; Lapa *et al.*, 2002).

No regulamento CEMWE, a caracterização química é utilizada como um critério positivo, ou seja, caso se verifique a existência de pelo menos um poluente com uma concentração superior ao limite máximo fixado no regulamento, o material é classificado como “ecotóxico” e portanto, não será realizada a caracterização ecotoxicológica, ficando concluída assim a caracterização do material. Se a caracterização química for inconclusiva, ou seja, se todos os parâmetros químicos se encontrarem com concentrações inferiores aos limites máximos fixados, dever-se-á prosseguir para a caracterização ecotoxicológica (Lapa *et al.*, 2001, 2002). A caracterização ecotoxicológica, nesta metodologia, pode ser utilizada como um critério positivo ou negativo. O critério positivo indica que pelo menos um dos testes ecotoxicológicos apresenta um resultado positivo e portanto o material é classificado como “ecotóxico”. O critério negativo assume que a resposta negativa a todos os testes ecotoxicológicos permite a classificação do material como “não ecotóxico” (Lapa *et al.*, 2001, 2002).

No presente trabalho a metodologia conceptual adotada (Figura 3.2) é um pouco diferente da proposta francesa, pois atribui-se igual importância às caracterizações química e ecotoxicológica. Deste modo, se pelo menos um parâmetro químico ou ecotoxicológico dos lixiviados apresentar um valor superior ao limite fixado pela proposta francesa, considera-se que os materiais de partida e os carbonizados, são ecotóxicos. Caso contrário, conclui-se que não existem evidências para classificar estes materiais com ecotóxicos (Lapa *et al.*, 2002).



**Figura 3.2** – Critério utilizado na avaliação ecotoxicológica dos materiais de partida e carbonizados de gasificação (Lapa *et al.*, 2001)

### **b) de classificação de toxicidade (SCT)**

O sistema de classificação de toxicidade (SCT) foi desenvolvido pelo Professor Persoone em 1999, com o objetivo de agrupar diferentes dados resultantes de vários testes ecotoxicológicos e convertê-los num único valor. Este valor define a ecotoxicidade global do material analisado (Persoone *et al.*, 1993; Lapa *et al.*, 2002).

Os resultados obtidos dos ensaios ecotoxicológicos são expressos em Unidades de Toxicidade (UT), a partir da seguinte equação (2.5):

$$UT = \frac{1}{a} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Em que  $a$  representa os valores de  $CE_{50}$  determinados nos ensaios ecotoxicológicos.

De seguida, os valores de UT, obtidos em cada ensaio ecotoxicológicos, são classificados numa das cinco classes de ecotoxicidade propostas pelo sistema SCT. Segundo os critérios propostos por Lapa *et al.* (Lapa *et al.*, 2001,2002), as cinco classes inicialmente indicadas pelo professor Persoon foram reduzidas para quatro classes para avaliação da ecotoxicidade de lixiviados de cinzas de incineração de RSU (Mendes, 2013). As quatro classes de ecotoxicidade definidas são as seguintes:

- **Classe 1: Ecotoxicidade não significativa** – os valores de UT são inferiores à unidade ( $UT < 1$ ), correspondendo a valores de  $CE_{50}$  superiores a 100%;
- **Classe 2: Ecotoxicidade pouco significativa** - os valores de UT encontram-se compreendidos no intervalo entre 1 e 10 ( $1 \leq UT < 10$ ), correspondendo a valores de  $CE_{50}$  situados entre 10% e 100%;
- **Classe 3: Ecotoxicidade elevada** – os valores de UT encontram-se compreendidos no intervalo entre 10 e 100 ( $10 \leq UT < 100$ ), correspondendo a valores de  $CE_{50}$  situados entre 1% e 10%;
- **Classe 4: Ecotoxicidade muito elevada** - os valores de UT são iguais ou superiores a 100 ( $UT \geq 100$ ), o que corresponde a valores de  $CE_{50}$  iguais ou inferiores a 1%..

### 3.2. Ensaio de gasificação dos materiais de partida

Os ensaios de gasificação foram realizados pela equipa da Unidade de Bioenergia (UB) do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG). Foi utilizado um gasificador de leito fluidizado, contendo areia como leito, a uma temperatura de 800 °C. Os combustíveis utilizados consistiram em duas misturas dos materiais de partida (Tabela 3.2). Como agente de gasificação recorreu-se ao vapor de água numa razão vapor/combustível de 1,0. Utilizando ar como agente de oxidação numa razão equivalente (ER) de 0,2.

**Tabela 3.2** – Composição das duas misturas de biomassa submetidas a gasificação

Código do Carbonizado	Composição da mistura combustível utilizada no ensaio de gaseificação
CA + CM	50% (m/m) de Casca de Arroz + 50% (m/m) de Carolo de Milho
CA + CE	50% (m/m) de Casca de Arroz + 50% (m/m) de Cepo de Eucalipto

### 3.3. Proveniência e pré-tratamento dos carbonizados de gasificação

Os carbonizados resultantes do processo de gasificação foram sujeitos a um tratamento prévio, uma vez que, quando colhidos no fundo do gasificador, apresentam-se misturados com o material do leito (areia). Este pré-tratamento consistiu numa separação realizada por peneiração através de uma malha que permite reter apenas o carbonizado, deixando-se atravessar pela areia. Após o pré-tratamento, os carbonizados foram triturados num

moinho de lâminas (marca Fagor) até se obter uma dimensão de partículas < 2 mm. Estas dimensões foram verificadas por um crivo de 2 mm.

### 3.4. Caracterização dos carbonizados

Para a caracterização dos materiais carbonizados, provenientes do processo de gasificação, foi realizada a análise próxima, caracterização mineral, análise elementar, ensaios de lixiviação, com posterior caracterização dos lixiviados e caracterização textural.

#### 3.4.1. Análise Próxima

A análise próxima dos carbonizados foi realizada de acordo com o descrito no ponto 3.1.1. A determinação dos teores de humidade e cinza, a matéria volátil e o carbono fixo foi efetuada através dos procedimentos descritos na tabela 3.3.

**Tabela 3.3** – Normas e metodologias utilizadas na análise próxima dos carbonizados (Godinho, 2015)

Amostra	Parâmetro	Norma	Procedimento	Fórmula de cálculo
Carbonizados	Teor de Humidade (H)	ASTM D 1762	Cadinho sem tampa; T= 105 ± 5°C durante 2 h	Eq. 2.1
	Matéria volátil (MV)		Cadinho com tampa; T= 950°C durante 6 min	Eq. 2.2
	Teor de Cinzas (C)		Cadinho sem tampa; T= 750°C durante 6 h	Eq. 2.3
	Carbono Fixo (CF)		Recorreu-se à Equação 2.4	Eq. 2.4

$m_{H1}$  – massa do cadinho sem tampa (tara a 105 °C) (g);

$m_{H2}$  – massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes da secagem a 105 °C (g);

$m_{H3}$  – massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a secagem a 105 °C (g);

$m_{MV1}$  – massa do cadinho com tampa (tara a 950 °C) (g);

$m_{MV2}$  – massa do cadinho com tampa e amostra, antes da calcinação a 950 °C (g);

$m_{MV3}$  – massa do cadinho com tampa e amostra, após a calcinação a 950 °C (g);

$m_{C1}$  – massa do cadinho sem tampa (tara a 750°C) (g);

$m_{C2}$  – massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes a calcinação a 750 °C (g);

$m_{C3}$  – massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a calcinação a 750 °C (g).

### **3.4.2. Análise Mineral dos Carbonizados**

A análise mineral dos carbonizados foi realizada de acordo com o descrito no ponto 3.1.2.

### **3.4.3. Análise Elementar dos Carbonizados**

Os carbonizados foram submetidos a análise elementar para se determinar os teores dos seguintes elementos: carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N) e enxofre (S). A análise elementar foi realizada num Analisador Elementar *Thermo Finnigan – CE Instruments*, modelo *Flash EA 1112 CHNS series*, que opera na base da combustão dinâmica da amostra.

### **3.4.4. Caracterização textural**

As propriedades texturais dos carbonizados foram determinadas através das isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto ( $N_2$ ), a uma temperatura de  $-196^\circ\text{C}$  (77 K). As medições foram realizadas no equipamento de marca *ASAP 2010 Micromeritics*, após a degasificação das amostras sob vácuo.

As isotérmicas foram utilizadas para se calcular (i) a área específica aparente,  $S_{\text{BET}}$ , recorrendo-se à equação B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller), (ii) o volume total dos poros,  $V_{\text{total}}$ , determinado pelo volume de azoto adsorvido a uma pressão relativa  $P/P_0 = 0,99$  (iii) volume de microporos,  $V_{\text{micro}}$ , determinado pelo método *t-plot*, (iv) volume de mesoporos,  $V_{\text{meso}}$ , determinado pela diferença entre o  $V_{\text{total}}$  e o  $V_{\text{micro}}$  e (v) e a distribuição do tamanho dos poros pelo método de Barrett, Joyner, e Halenda (BJH), utilizando-se a versão 4.0 do *software* do equipamento *ASAP 2010 Micromeritics*.

### **3.4.5. Ensaio de Lixiviação dos carbonizados**

Os ensaios de lixiviação foram realizados de acordo com o descrito no ponto 3.1.3, com a diferença de que apenas foi realizada a caracterização ecotoxicológica dos lixiviados devido às quantidades reduzidas dos materiais carbonizados, não tendo sido possível obter-se lixiviado suficiente para a realização da caracterização físico-química.

### 3.5. Ensaios de adsorção de $\text{Cr}^{3+}$

Os dois carbonizados de gasificação foram testados relativamente à sua capacidade de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  presente em solução aquosa. Foram efetuados ensaios que permitiram analisar a influência da variação de alguns parâmetros experimentais, tais como, o pH do meio, a massa de carbonizados e a concentração de adsorbato, na capacidade de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  pelos carbonizados.

Os ensaios foram realizados em frascos de plástico com capacidade de 100 mL, com soluções sintéticas de  $\text{Cr}^{3+}$ , preparadas a partir da diluição, em água ultra-pura (Milli Q Academic, Millipore), de uma solução padrão de solução padrão de nitrato de crómio ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ) com concentração de  $1000 \pm 5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Os ensaios decorreram sob agitação constante de 150 rpm, num agitador orbital (marca Infors AG, modelo AK 82).

As misturas de cada ensaio foram filtradas através de membranas filtrantes de nitrato de celulose, com uma porosidade de  $0,45\mu\text{m}$ . Os filtrados foram recolhidos em frascos de plástico de 100 mL e determinado o pH num elétrodo Orion star (modelo A215 pH/conductivity meter). Após a medição de pH, os filtrados foram conservados com a adição de 4% de  $\text{HNO}_3$  (65% v/v, da marca Panreac) para se obter um valor de pH <2 e posterior determinação da concentração de crómio em solução através do equipamento EAA Thermo Elemental Solaar, serie M. Assumiu-se que a concentração de crómio correspondia a  $\text{Cr}^{3+}$ , uma vez que apenas este elemento químico foi testado nos ensaios de adsorção.

#### 3.5.1. Efeito da variação do pH e massa de adsorvente

Com o objetivo de se avaliar a capacidade de adsorção dos carbonizados em função da massa de adsorvente e pH inicial da solução de  $\text{Cr}^{3+}$ , foram realizados vários ensaios onde se fez variar a massa inicial de carbonizados, utilizando-se uma concentração inicial de  $\text{Cr}^{3+}$  de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , razões de L/S entre 100 e  $1000 \text{ mL.g}^{-1}$  e valores iniciais de pH de 3, 4 e 5. O ajuste de pH das soluções de  $\text{Cr}^{3+}$  foi realizado a partir de soluções de 0,01-1 M de  $\text{HNO}_3$  e de 0,01-1M de NaOH. Os ensaios de adsorção foram realizados sob agitação constante de 150 rpm, num agitador orbital (marca Infors AG, modelo AK 82) durante 24 horas.

### **3.5.2. Efeito da variação do tempo de contacto - estudo cinético**

Para a elaboração do estudo da cinética de adsorção, foram realizados vários ensaios onde se fez variar o tempo de contacto entre os carvões e a solução de  $\text{Cr}^{3+}$ . Nestes ensaios foi utilizada uma concentração inicial de  $\text{Cr}^{3+}$  de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH inicial de 5 e duas razões L/S diferentes que apresentaram um melhor comportamento dos adsorventes, nomeadamente  $300 \text{ mL.g}^{-1}$  para o carbonizado CA + CM e  $200 \text{ mL.g}^{-1}$  para o carbonizado CA + CE, e os tempos de contacto de 0,5, 1, 6, 12, 24, 48, 72 e 120 horas. Estes ensaios foram também realizados sob agitação constante, tal com indicado na secção 3.5.1.

### **3.5.3. Efeito da variação da concentração de adsorvente - estudo das isotérmicas de adsorção**

Para avaliar a capacidade de adsorção dos carbonizados em função das concentrações iniciais de  $\text{Cr}^{3+}$ , foram elaborados vários ensaios com as seguintes concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$ : 10, 25, 50, 75, 100 e  $150 \text{ mg.L}^{-1}$ . Nestes ensaios foi utilizado um pH inicial de 5 e duas razões L/S diferentes em função do melhor comportamento dos adsorventes, nomeadamente  $300 \text{ mL.g}^{-1}$  para o carbonizado CA + CM e  $200 \text{ mL.g}^{-1}$  para o carbonizado CA + CE. Estes ensaios foram realizados para um tempo de contacto de 24 h, sob agitação constante, tal como indicado na secção 3.5.1.

### **3.5.4. Cálculo da capacidade de adsorção de $\text{Cr}^{3+}$ pelos carbonizados**

O cálculo da quantidade de  $\text{Cr}^{3+}$  adsorvido pelos carbonizados resultantes da gasificação foi realizado através da seguinte equação (2.6):

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Em que:

$q$ - Capacidade de adsorção ( $\text{mg de } \text{Cr}^{3+} . \text{g}^{-1}$  de carbonizado);

$V$ - Volume de solução (L) em contacto com o carbonizado que contém  $\text{Cr}^{3+}$ ;

$C_0$ - Concentração inicial de  $\text{Cr}^{3+}$  na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_e$ - Concentração final de iões de  $\text{Cr}^{3+}$  na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$m$ - Massa de carbonizado usada (g).



Para a determinação da percentagem de remoção de crómio da solução recorreu-se à seguinte equação (2.7):

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Em que:

$\eta$ - Percentagem de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  (%);

$C_0$ - concentração inicial de  $\text{Cr}^{3+}$  na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_e$ - concentração final de  $\text{Cr}^{3+}$  na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

A partir dos valores de  $q_e$  e  $\eta$  obtidos nas equações 2.6 e 2.7 definiram-se os valores da razão L/S e pH para os quais os carbonizados apresentaram os melhores desempenhos. Estes valores foram utilizados nos estudos cinéticos e das isotérmicas de adsorção.

### 3.5.4.1. Cinéticas de adsorção

Os estudos cinéticos podem ser bastante importantes, pois é através dos modelos cinéticos que se obtém a eficiência do processo de adsorção, bem como o desempenho dos adsorventes (Sen Gupta & Bhattacharyya, 2011).

Existem diversos modelos cinéticos que são habitualmente utilizados no estudo dos mecanismos de adsorção. No presente trabalho recorreu-se à aplicação de dois modelos teóricos: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, nas suas formas não lineares.

#### Modelo matemático de pseudo-primeira ordem

Em 1898, Lagergren sugeriu uma equação de pseudo-primeira ordem de velocidade para a adsorção de solutos a partir de uma solução líquida (equação 2.8). Esta equação é bastante utilizada para entender a capacidade de adsorção do sólido (Azizian, 2004).

$$q_t = q_e \times [1 - e^{(-K_f \times t)}] \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Em que:

$q_t$  – Quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente num dado tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$q_e$  – Quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$K_t$  – Constante da taxa de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ );

$t$  – Tempo de contacto (min).

### Modelo matemático de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem (equação 2.9) baseia-se na capacidade do adsorvente e considera que a adsorção química controla o processo de adsorção (Azizian, 2004; Ho & McKay, 1999).

$$q_t = \frac{K_s \times q_e^2 \times t}{1 + (q_e \times K_s \times t)} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Em que:

$q_t$  – Quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente num dado tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$K_s$  – Constante de pseudo-segunda ordem ( $\text{g.}(\text{mg.min})^{-1}$ );

$q_e$  – Quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$t$  – Tempo de contacto (min).

Para se efetuar o ajustamento destes modelos recorreu-se ao método da soma dos mínimos quadrados (Eq. 2.10), através da aplicação da ferramenta *Solver* do *software* MS Excel 2013. Os valores dos parâmetros  $q_e$ ,  $K_f$  e  $K_s$  foram ajustados para que o valor da soma dos mínimos quadrados fosse o menor possível.

$$\sum \text{Min Quad.} = \sum [q_{\text{exp}} - q_t]^2 \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Em que:

*Min Quad.* - Somatório dos mínimos quadrados;

$q_{\text{exp}}$  - Quantidade de crómio que é adsorvido pelo material adsorvente, obtido experimentalmente;

$q_t$  - Quantidade de crómio que é adsorvido pelo material adsorvente, obtido através da aplicação dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens.

A qualidade do ajustamento dos modelos em relação aos valores determinados experimentalmente foi avaliada através do cálculo do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), a partir da ferramenta MS Excel 2013. O  $R^2$  varia entre 0 e 1, sendo que quanto mais

próximo o valor de  $R^2$  estiver de 1, melhor será o ajustamento do modelo aos dados experimentais.

### 3.5.4.2. Isotérmicas de adsorção

No processo de adsorção, as informações importantes sobre o mecanismo de adsorção são fornecidas pelos estudos de equilíbrio de adsorção através de modelos matemáticos.

Os dados de equilíbrio são, normalmente apresentados na forma de isotérmicas de adsorção. Experimentalmente o procedimento é muito simples; basta a colocar um volume de solução contendo o componente adsorvível em contacto com uma determinada quantidade de adsorvente, durante um período de tempo suficiente para se atingir o equilíbrio (Oliveira, 2011; Mittal *et al.*, 2007).

Na elaboração dos estudos das isotérmicas de adsorção de  $Cr^{3+}$ , no presente trabalho, recorreu-se à aplicação dos modelos teóricos de Langmuir e Freundlich, nas suas formas não lineares.

#### Modelo matemático de Langmuir

O modelo de adsorção de Langmuir (1918) é um dos mais simples das isotérmicas de adsorção, assume os seguintes princípios (Aguiar *et al.*, 2002; Allen *et al.*, 2003):

- A adsorção ocorre em sítios específicos dentro da superfície homogénea do adsorvente;
- Cada sítio apenas pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida;
- A energia de adsorção é constante em todos os sítios da superfície e independente de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos.

A forma não linear de equação de Langmuir é expressa pela seguinte equação:

$$q_t = \frac{q_{m\acute{a}x} \times b \times C_e}{1 + (b \times C_e)} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Em que:

$q_t$  – Quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$q_{m\acute{a}x}$  – Capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$b$  – Constante de Langmuir correspondente à energia de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ );

$C_e$  – Concentração de adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

### Modelo matemático de Freundlich

Freundlich (1907) desenvolveu um modelo empírico que descreve a adsorção em sistemas não ideais e reversíveis não se restringindo apenas à formação de uma monocamada (Allen *et al.*, 2003; Mittal *et al.*, 2007). Este modelo, na sua forma não linear, pode ser expresso pela seguinte equação (2.11):

$$q_t = K_F \times C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Em que:

$q_t$  – Quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$K_F$  – Constante de Freundlich relativa à capacidade de adsorção ( $\text{mg}^{1-1/n}.\text{L}^{1/n}.\text{g}^{-1}$ ).

$n$  - Expoente de Freundlich (adimensional);

$C_e$  – Concentração de adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

O parâmetro  $q_t$  é obtido pela equação 2.11, utilizando-se os dados experimentais relativos ao estudo do efeito da variação da concentração de adsorvente (3.7.3.1).

O ajustamento das isotérmicas foi também efectuado através do Solver do MS Excel 2013, tal como foi descrito anteriormente. Os valores dos parâmetros  $q_{máx}$ ,  $K_F$ ,  $n$  e  $b$  foram justados para que o valor da soma dos mínimos quadrados fosse o menor possível.

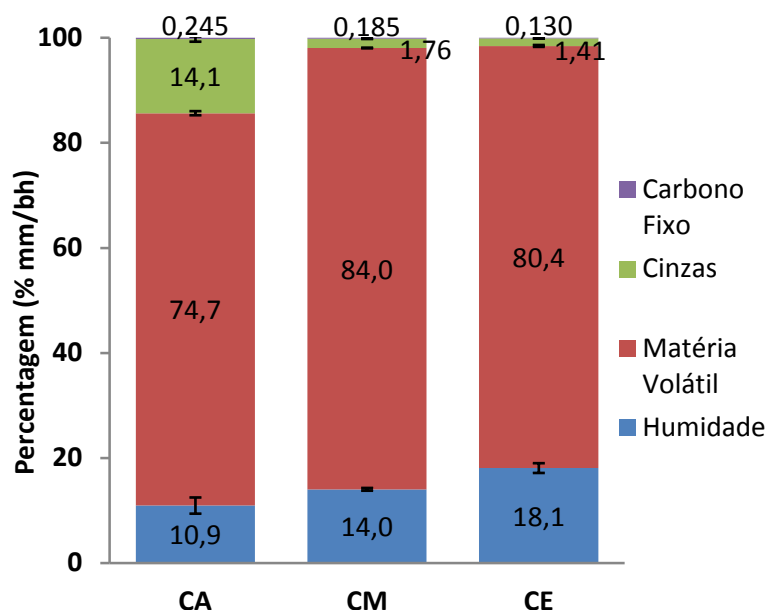
A qualidade do ajustamento dos modelos em relação aos valores determinados experimentalmente foi avaliada tal como se encontra descrito anteriormente para os modelos cinéticos.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização dos materiais de partida

#### 4.1.1. Análise próxima

Na Figura 4.1 apresentam-se os resultados da análise próxima dos materiais de partida (CA – casca de arroz; CM – carolo de milho; CE – cepo de eucalipto).



**Figura 4.1** - Análise próxima dos materiais de partida (bh: base húmida)

A matéria volátil é a fração dominante nos três resíduos de biomassa, representando 74,7 % (m/m) da massa total da CA, 84,0 % (m/m) do CM e 80,4% (m/m) do CE. O teor de humidade também apresenta uma fração significativa em ambos os materiais de partida, sendo o CE que demonstra o teor mais elevada (18,1% m/m). Relativamente ao teor de cinzas, a CA contém uma fração significativa (14,1% m/m), o que não se verifica no CM (1,76% m/m) e CE (1,41% m/m) que apresentam teores inferiores. Estas características devem-se à composição polimérica dos materiais de partida e à sua fácil decomposição térmica a temperaturas relativamente baixas (Godinho, 2015). Os três resíduos de biomassas estudados são materiais lenho-celulósicos, constituídos fundamentalmente por (i) celulose, que se degrada termicamente a temperaturas entre 259 e 452 °C, (ii) hemicelulose, que se degrada entre 210 e 273 °C e (iii) lenhina que se degrada acima de 400 °C (Monteiro *et al.*, 2012; Shen *et al.*, 2013). Na Tabela 4.1 são apresentados alguns resultados apresentados por outros autores relativamente à análise próxima de materiais semelhantes aos que foram estudados na presente dissertação.

**Tabela 4.1-** Comparação dos resultados da análise próxima dos materiais de partida com resultados existentes na bibliografia.

		Humidade (% m/m)		Matéria volátil (% m/m)		Cinzas (% m/m)		Carbono Fixo (% m/m)	
		Valor	Metodologia	Valor	Metodologia	Valor	Metodologia	Valor	Metodologia
CA	Presente Estudo	10,9	EN 14774-3	74,7	EN 15148	14,1	EN 14775	0,25	EN 14774-1
	Referência bibliográfica (Zhai <i>et al.</i> , 2015)	5,08	n.i.	63,05	n.i.	14,98	n.i.	16,89	n.i.
CM	Presente Estudo	14,0	EN 14774-3	84,0	EN 15148	1,76	EN 14775	1,19	EN 14774-1
	Referência bibliográfica (Lu <i>et al.</i> , 2006)	7,04	n.i.	72,67	n.i.	2,90	n.i.	17,39	n.i.
CE	Presente Estudo	18,1	EN 14774-3	80,4	EN 15148	1,41	EN 14775	0,13	EN 14774-1
	Referência bibliográfica (Guerrero <i>et al.</i> , 2005)	7,73	ISO-589-1981	74,91	ISO-5623-1974	0,98	ISO-1171-1976	16,38	Obtido através da diferença de peso

n.i.– metodologia não identificada

Comparando os resultados experimentais com os valores apresentados na bibliografia, conclui-se que os resultados dos teores de matéria volátil e cinzas, obtidos na presente dissertação, nos três resíduos de biomassa, são próximos dos valores apresentados na bibliografia. No caso dos teores de humidade e carbono fixo, os valores obtidos são diferentes dos que se encontram referidos na bibliografia, o que se poderá dever às diferentes metodologias utilizadas.

#### **4.1.2. Análise mineral**

A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos da análise mineral nos materiais de partida. Os elementos químicos quantificados na análise mineral foram agrupados de acordo com a sua concentração em três grupos: elementos maioritários (concentrações superiores a 10000 mg.kg<sup>-1</sup> bs), elementos minoritários (concentrações entre 1000 e 10000 mg.kg<sup>-1</sup> bs), elementos vestigiais (concentrações inferiores a 1000 mg.kg<sup>-1</sup> bs).

O único elemento que foi classificado como maioritário é o Si, para a CA (262308 mg.kg<sup>-1</sup> bs). Este resultado deve-se ao elevado teor em sílica que constitui este tipo biomassa (> 20%) (Carvalho, 2014). Para a CA, os elementos classificados como minoritários foram o Na, o K e o Al, sendo o Na o que apresentou a maior concentração (7780 mg.kg<sup>-1</sup> bs). No CM, os elementos minoritários são o Fe, Ca, Si e K, sendo este último o que apresentou a maior concentração (5004 mg.kg<sup>-1</sup> bs). No caso de CE, o Si é único elemento classificado como minoritário (3684 mg.kg<sup>-1</sup> bs).

**Tabela 4.2 – Análise mineral dos materiais de partida**

Elementos químicos	CA		CM		CE	
	Concentração média (mg.kg <sup>-1</sup> bs)	DP (mg.kg <sup>-1</sup> bs)	Concentração média (mg.kg <sup>-1</sup> bs)	Concentração média (mg.kg <sup>-1</sup> bs)	Concentração média (mg.kg <sup>-1</sup> bs)	DP (mg.kg <sup>-1</sup> bs)
Si	262308	24337	4084	406	3684	255
Na	7780	750	294	29	219	21
Al	5333	518	446	40	965	96
K	3293	303	5004	457	500	21
Mg	881	87	423	12	432	13
Ca	874	3	1076	107	956	13
Fe	280	21	1075	107	606	59
Ti	<186	n.a.	<214	n.a.	<220	n.a.
Ba	<52,3	n.a.	<60,1	n.a.	<61,6	n.a.
Zn	51,8	5,0	163	16	<5,01	n.a.
Pb	<32,7	n.a.	<37,6	n.a.	<38,5	n.a.
Mo	<32,0	n.a.	<36,8	n.a.	<37,8	n.a.
Ni	<20,6	n.a.	<23,7	n.a.	<24,3	n.a.
Cr	<16,3	n.a.	<18,8	n.a.	<19,3	n.a.
Cu	<13,4	n.a.	200	19,9	<15,8	n.a.
Sb	13,3	1,32	<0,113	n.a.	<0,116	n.a.
Cd	<10,5	n.a.	<12,0	n.a.	<12,3	n.a.
Hg	2,54	0,204	<0,451	n.a.	0,462	n.a.
Se	<0,297	n.a.	<0,342	n.a.	<0,351	n.a.
As	0,243	0,023	<0,120	n.a.	<0,123	n.a.

DP - desvio-padrão; n.a.- não aplicável; bs – base seca; os valores médios foram obtidos com base em duplicados

■ Elementos majoritários; ■ Elementos minoritários; ■ Elementos vestigiais



### 4.1.3. Ensaios de lixiviação

#### 4.1.3.1. Caracterização físico-química e mineral dos Lixiviados

Os resultados obtidos na caracterização físico-química e mineral dos lixiviados dos materiais de partida são apresentados nas tabelas 4.3 e 4.4.

**Tabela 4.3** – Caracterização físico-química dos lixiviados dos materiais de partida

Parâmetros	CA		CM		CE	
	Resultado	DP	Resultado	DP	Resultado	DP
pH (Escala Sorensen)	7,01	0,06	6,58	0,01	3,89	0,01
Condutividade ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	290	14	313	1	157	1
Fluoretos ( $\text{mg.kg}^{-1}$ bs)	5172	443	392	1	45,9	2,2
Sulfatos ( $\text{mg.kg}^{-1}$ bs)	<169	n.a.	<175	n.a.	551	43
Cloretos ( $\text{mg.kg}^{-1}$ bs)	604	60,2	<15	n.a.	<15,3	n.a.
C.O.D. ( $\text{mg.kg}^{-1}$ bs)	5163	468	37655	5267	105349	4851
S.D.T. ( $\text{mg.kg}^{-1}$ bs)	24051	610	54358	14517	57210	5024

DP – desvio-padrão; n.a.- não aplicável

**Tabela 4.4 – Caracterização mineral dos lixiviados dos materiais de partida**

Parâmetros	CA		CM		CE	
	Concentração (mg.kg <sup>-1</sup> bs)	DP (mg.kg <sup>-1</sup> bs)	Concentração (mg.kg <sup>-1</sup> bs)	DP (mg.kg <sup>-1</sup> bs)	Concentração (mg.kg <sup>-1</sup> bs)	DP (mg.kg <sup>-1</sup> bs)
<b>K</b>	1556	68	3035	97	369	33,0
<b>Si</b>	347	35	<58,3	n.a.	78,7	7,9
<b>Na</b>	228	9	71,7	7,0	45,9	10,0
<b>Mg</b>	209	20	54,3	1,8	276	1
<b>Ca</b>	170	17	135	4	265	17
<b>Ti</b>	<32,0	n.a.	<33,2	n.a.	<34,9	n.a.
<b>Al</b>	<19,1	n.a.	<19,8	n.a.	<20,8	n.a.
<b>Ba</b>	<8,99	n.a.	<9,33	n.a.	<9,80	n.a.
<b>Fe</b>	8,64	0,84	9,62	0,56	<3,68	n.a.
<b>Pb</b>	<5,62	n.a.	<5,83	n.a.	<6,13	n.a.
<b>Mo</b>	<5,51	n.a.	64,7	1,7	74,5	4,1
<b>Zn</b>	4,57	0,39	7,58	0,32	<0,796	n.a.
<b>Ni</b>	<3,54	n.a.	<3,67	n.a.	<3,86	n.a.
<b>Cr</b>	<2,81	n.a.	<2,92	n.a.	<3,06	n.a.
<b>Cu</b>	<2,30	n.a.	2,46	0,03	<2,51	n.a.
<b>Cd</b>	<1,80	n.a.	<1,87	n.a.	<1,96	n.a.
<b>Hg</b>	<0,067	n.a.	<0,070	n.a.	<0,074	n.a.
<b>Se</b>	<0,051	n.a.	0,238	0,024	0,801	0,079
<b>As</b>	0,045	0,004	<0,02	n.a.	<0,019	n.a.
<b>Sb</b>	<0,017	n.a.	0,036	0,006	0,022	0,003

DP – desvio-padrão; n.a.- não aplicável

Em termos de valores de pH, verifica-se que o lixiviado do CM apresentou um pH ligeiramente ácido (6,58), enquanto o lixiviado do CE apresentou um pH fortemente ácido (3,89). No caso da CA, esta possui um pH neutro (7,01) (Tabela 4.3).

O CE revelou uma maior libertação de sais e COD para o meio, durante a lixiviação, comparativamente aos restantes materiais de partida.

Em termos de elementos químicos, verificou-se que, em ambos os lixiviados, o K é o metal que apresentou uma concentração mais elevada, representando  $1556 \text{ mg.kg}^{-1}$  bs na CA,  $3036 \text{ mg.kg}^{-1}$  bs no CM e  $369 \text{ mg.kg}^{-1}$  bs no CE. Para além deste metal, também o Ca e Mg apresentaram concentrações significativas nos lixiviados, sendo consistente com os valores elevados de condutividade (Tabela 4.4).

#### 4.1.3.2. Caracterização e classificação ecotoxicológica dos lixiviados

Os resultados da caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos materiais de partida, relativamente à bactéria *V. fischeri*, para um período de exposição de 30 minutos, são apresentados na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5** – Ecotoxicidade dos lixiviados dos materiais de partida para a bactéria *V. fischeri*

CA		CM		CE	
CE <sub>50</sub> - 30 min (% v/v)	DP (%v/v)	CE <sub>50</sub> -30 min (% v/v)	DP (%v/v)	CE <sub>50</sub> - 30 min (% v/v)	DP (%v/v)
>99	n.a.	75,3	7,4	28,9	0,5

DP- desvio-padrão; n.a.- não aplicável

Observando os resultados da tabela 4.5, verifica-se que no lixiviado da CA não se detetou ecotoxicidade ( $\text{CE}_{50} > 99 \% \text{ v/v}$ ). Nos lixiviados do CM e do CE registaram-se valores de ecotoxicidade para um período de exposição de 30 min, sendo que o lixiviado do CE apresentou o nível de ecotoxicidade mais elevado ( $\text{CE}_{50} = 28,9 \% \text{ v/v}$ ). Uma vez, que o pH tem efeito direto sobre a bactéria em estudo, estes níveis de ecotoxicidade significativa podem estar associados aos valores de pH ácidos dos lixiviados do CM e do CE (Tabela 4.3). O pH ótimo para a bactéria *V. fischeri* tem o valor de 8,0).

### a) Classificação segundo o regulamento CEMWE

- Critério ecotoxicológico

No regulamento CEMWE, o valor-limite definido para a *V. fischeri* (CE<sub>50</sub>- 30 min) é  $\leq 10\%$  (v/v). Comparando os resultados obtidos na Tabela XX para a caracterização ecotoxicológica com o valor-limite estabelecido no regulamento CEMWE é possível concluir-se que os três materiais de partida apresentam valores de CE<sub>50</sub>- 30 min superiores ao limite fixado, podendo ser classificados como materiais não ecotóxicos.

- Critério químico

No regulamento CEMWE são definidos valores-limite para alguns dos metais e metaloides estudados neste trabalho. As concentrações dos metais nos lixiviados e os valores-limites definidos pelo regulamento são apresentados na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6** – Caracterização química dos materiais de partida de acordo com o regulamento francês (CEMWE)

Metais e metaloides (mg.L <sup>-1</sup> )	CA (mg.L <sup>-1</sup> )	CM (mg.L <sup>-1</sup> )	CE (mg.L <sup>-1</sup> )	CEWME (mg.L <sup>-1</sup> )
As	0,0008	<0,00032	<0,00032	0,05
Cd	<0,032	<0,032	<0,032	0,2
Cr	<0,050	<0,050	<0,050	0,5
Cu	<0,041	0,042	<0,041	0,5
Hg	<0,0012	<0,0012	<0,0012	0,05
Ni	<0,063	<0,063	<0,063	0,5
Pb	<0,100	<0,100	<0,100	0,5
Zn	0,081	0,130	0,013	2

Comparado os resultados dos metais e metaloides nos lixiviados com os valores-limite definidos pelo CEMWE, conclui-se que as concentrações de todos eles, para os três materiais de partida, foram inferiores aos respectivos limites estabelecidos. Em conclusão, não há evidência de toxicidade nos materiais de partida.

### b) Sistema de classificação de toxicidade (SCT)

Os resultados obtidos pela aplicação do critério SCT para os lixiviados dos materiais de partida são apresentados na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7** – Caracterização ecotoxicológica dos materiais de partida de acordo com o critério (SCT)

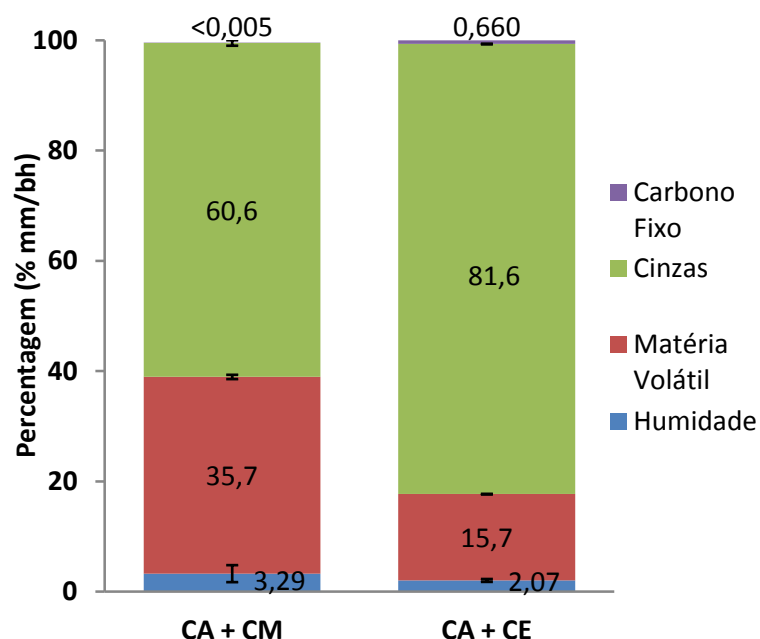
Ecotoxicidade (UT) para 30 min de exposição.					
CA		CM		CE	
<1	Classe 1	1,39	Classe 2	3,50	Classe 2

O lixiviado da CA apresentou ecotoxicidade não significativa, uma vez que o valor de UT aos 30 minutos é inferior a 1 (classe 1). No caso dos lixiviados de CM e CE, ambos apresentaram uma ecotoxicidade pouco significativa, com valores de UT situados no intervalo compreendido entre 1 e 10 (classe 2).

## 4.2. Caracterização dos carbonizados

### 4.2.1. Análise próxima

A Figura 4.2 apresenta os resultados da análise próxima dos carbonizados estudados na presente dissertação.



**Figura 4.2** – Análise próxima dos carbonizados (bh: base húmida)

Através da Figura 4.2. observa-se que o teor de cinzas é a fração dominante nos dois carbonizados, representando 60,6% (m/m) da massa total do carbonizado CA + CM e 81,6% (m/m) do carbonizado CA + CE. Estes elevados teores de cinzas, em ambos os

carbonizados, podem ser devidos a um nível de oxidação significativo da matéria volátil que terá ocorrido durante os ensaios de gasificação.

Ambos os carbonizados apresentaram uma fração significativa de matéria volátil, o que se poderá dever ao elevado teor de matéria volátil dos materiais de partida (4.1.1).

#### 4.2.2. Análise mineral

Na Tabela 4.8 apresentam-se apresentados os resultados da análise mineral dos carbonizados. De modo semelhante ao que foi realizado na análise mineral dos materiais de partida (ponto 4.1.1.), os elementos químicos quantificados na análise mineral dos carbonizados foram agrupados em elementos maioritários, minoritários e vestigiais.

**Tabela 4.8 – Análise mineral dos carbonizados**

Elementos químicos	CA + CM		CA + CE	
	Concentração (mg.kg <sup>-1</sup> bs)	DP (mg.kg <sup>-1</sup> bs)	Concentração (mg.kg <sup>-1</sup> bs)	DP (mg.kg <sup>-1</sup> bs)
Si	95136	9452	112662	3061
K	7988	265	2220	1
Ca	2277	226	886	4
Fe	1991	199	1028	85
Al	1628	23	1664	8
Mg	1519	105	716	8
Cr	311	9	157	2
Ti	<187	n.a	193	14
Ni	101	6	<33,9	n.a
Na	58,1	5,6	174	17
Zn	46,4	4,6	6,82	0,66
Ba	<44,2	n.a	<52,6	n.a
Pb	<27,6	n.a	<32,9	n.a
Mo	<27,1	n.a	<32,2	n.a
Cu	<11,3	n.a	<13,5	n.a
Cd	<8,84	n.a	<10,5	n.a
Hg	<0,332	n.a	<0,394	n.a
As	0,262	0,018	<0,105	n.a
Se	<0,251	n.a	<0,299	n.a
Sb	0,167	0,017	<0,099	n.a

DP- desvio-padrão; n.a- não aplicável; bs – base seca

■ Elementos maioritários; ■ Elementos minoritários; ■ Elementos vestigiais

O elemento maioritário em ambos os carbonizados é o Si, apresentando um valor de 95136 mg.kg<sup>-1</sup>bs no CA + CM e 112662 mg.kg<sup>-1</sup>bs no CA + CE. Isto deve-se aos elevados teores de Si nos materiais de partida (ponto 4.1.2.), principalmente no CA.

Relativamente aos metais minoritários, ambos os carbonizados apresentam a presença de Fe, Al e K, sendo que, no caso do carbonizado CA + CM também o Mg e o Ca se encontram classificados neste grupo.

O Cr e e Ni não foram quantificados na análise mineral das biomassas, no entanto encontram-se presentes em ambos os carbonizados o que poderá dever-se a uma contaminação nos ensaios de gasificação.

### 4.2.3. Análise elementar

A tabela 4.9 apresenta os resultados obtidos na análise elementar dos carbonizados de CA+ CM e CA + CE

**Tabela 4.9** – Composição elementar dos carbonizados

<b>Análise elementar (bhlc)</b>	<b>CA + CM</b>	<b>CA + CE</b>
<b>C (% m/m)</b>	34,2	15,4
<b>H (% m/m)</b>	0,84	0,82
<b>N (% m/m)</b>	0,17	0,12
<b>S (% m/m)</b>	0,00	0,00
<b>O (% m/m)</b>	4,25	2,04
<b>Razão atómica H/C</b>	0,29	0,64
<b>Razão atómica O/C</b>	0,09	0,10

bhlc - base húmida isenta de cinzas

De acordo com os resultados experimentais apresentados na tabela 4.9, verificou-se que o carbonizado CA + CM apresentou um maior teor de carbono em relação ao carbonizado CA + CE, indicando uma maior natureza carbonácea (Godinho, 2015). Ambos os carbonizados foram obtidos da gasificação de diferentes tipos de biomassa, o que poderá implicar um maior número de grupos funcionais contendo oxigénio na sua superfície (Bernardo *et al.*, 2013).

Ambos os carbonizados apresentaram uma razão atómica H/C relativamente baixa. No entanto, o carbonizado CA+ CM foi apresentou a mais baixa razão, o que sugere a presença significativa de compostos aromáticos na sua estrutura. O carbonizado CA + CE apresentou a maior razão O/C, o que indica que este carbonizado possui um carater hidrofílico

superior ao carbonizado CA + CM (Bernardo *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2011).

#### 4.2.4. Caracterização textural

Na tabela 4.10 são apresentadas as características texturais dos carbonizados. A área superficial consiste num dos indicadores mais importantes para a avaliação da capacidade de adsorção dos carbonizados, sendo o modelo BET o mais utilizado para a determinação deste parâmetro.

**Tabela 4.10** – Caracterização textural dos carbonizados

	CA + CM	CA + CE
$A_{BET} (m^2 \cdot g^{-1})$	169	63
$V_{micro} (cm^3 \cdot g^{-1})$	0,059	0,032
$V_{meso} (cm^3 \cdot g^{-1})$	0,031	0,015
$V_{total} (cm^3 \cdot g^{-1})$	0,095	0,049
<b>Abertura média de poro (nm)</b>	2,25	3,14

$A_{BET}$ - área superficial aparente;  $V_{micro}$ - volume microporoso;  $V_{meso}$ - volume mesoporoso;  $V_{total}$ - Volume poroso total

O carbonizado CA + CM apresentou uma área superficial aparente ( $A_{BET}$ ) superior ao do carbonizado CA + CE, o que poderá explicar um melhor desempenho no processo de adsorção de  $Cr^{3+}$  por parte deste carbonizado. Em termos de porosidade, o carbonizado CA + CM também se revelou mais poroso, com maior volume poroso total em relação ao CA + CE. Verificou-se que em ambos os carbonizados existem um volume significativo de microporos e mesoporos. Segundo a IUPAC, verifica-se que o diâmetro médio dos poros, de ambos os carbonizados, se classifica na gama mesoporosa (2- 50 nm) (Sing, 1985).

#### 4.2.5. Ensaio de lixiviação

##### 4.2.5.1. Caracterização físico-química e mineral dos lixiviados

Na caracterização físico-química dos lixiviados dos carbonizados apenas foram determinados os valores de pH e condutividade (Tabela 4.11), uma vez que as quantidades reduzidas das amostras não permitiram obter um volume de lixiviado suficiente para a caracterização completa tal como foi realizado para os materiais de partida.



**Tabela 4.11** – Valores de pH e condutividade elétrica dos lixiviados dos carbonizados

Parâmetros	CA + CM		CA + CE	
	Resultado	DP	Resultado	DP
pH (Escala Sorensen)	10,33	0,01	9,89	0,02
Condutividade ( $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ )	1471	4	504	25

DP – desvio-padrão;

Os lixiviados de ambos os carbonizados apresentaram valores de pH alcalinos. Estes valores elevados de pH poderão dever-se à presença de metais alcalinos e alcalinoterrosos na composição dos carbonizados.

Em termos de condutividade, verificou-se que os valores foram superior nos lixiviados dos carbonizados ( $1471 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$  CA + CM e  $504 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$  CA + CE) em relação aos valores dos lixiviados dos materiais de partida ( $290 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$  CA,  $313 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$  CM,  $157 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$  CE) o que indica a maior libertação de iões a partir dos carbonizados. O CA + CM demonstrou o valor de condutividade mais elevado, o que significa que este carbonizado lixiviou uma maior quantidade de sais (Mendes, 2013).

#### 4.2.5.2. Caracterização e classificação ecotoxicológica dos lixiviados

Os resultados obtidos na caracterização ecotoxicológica dos lixiviados dos carbonizados, para a bactéria *V. fischeri*, relativamente a um período de exposição de 30 min, são apresentados na Tabela 4.12. Esta caracterização foi elaborada com e sem correção do pH para um valor próximo de 8,0. A correção do pH foi realizada com uma solução de HCl 0,1 M.

**Tabela 4.12** – Ecotoxicidade dos lixiviados dos carbonizados para a bactéria *V. fischeri*

	CA + CM		CA + CE	
	CE <sub>50</sub> -30 min (% v/v)	DP (%v/v)	CE <sub>50</sub> -30 min (% v/v)	DP (%v/v)
Sem correção do pH	8,00	n.a.	>99	n.a.
Com correção do pH	>99	n.a.	n.r.	n.r.

n.r.- não realizado; n.a.- não aplicável

#### a) Classificação segundo o regulamento CEMWE

- Critério ecotoxicológico

No regulamento CEMWE, o valor-limite definido para a *V. fischeri* (CE<sub>50</sub> - 30 min) é  $\leq 10\%$

(v/v). Comparando os resultados obtidos na Tabela 4.12 com o valor-limite estabelecido pela CEMWE, é possível concluir-se que o carbonizado CA + CM apresenta um nível de ecotoxicidade significativo, uma vez que o valor de  $CE_{50}$  é inferior ao valor-limite estabelecido, no lixiviado em que o pH não foi corrigido. A correção do pH permitiu eliminar a ecotoxicidade do lixiviado do CA + CM. O que poderá estar associado quer ao efeito direto do pH sobre a bactéria *V. fischeri*, quer à precipitação de espécies químicas a pH 8,0, responsáveis pela ecotoxicidade do lixiviado para valores de pH mais alcalinos (Godinho, 2015). No lixiviado do carbonizado CA+ CE não se detetou ecotoxicidade.

## b) Sistema de classificação de toxicidade

Os valores obtidos pela aplicação do critério SCT para o lixiviados dos carbonizados são apresentados na Tabela 4.13.

**Tabela 4.13** – Caracterização ecotoxicológica dos carbonizados de acordo com o critério (SCT)

	Ecotoxicidade (UT) para 30 min de exposição			
	CA + CM		CA + CM	
Sem correção do pH	12,5	Classe 3	<1	Classe 1
Com correção do pH	<1	Classe 1	-	-

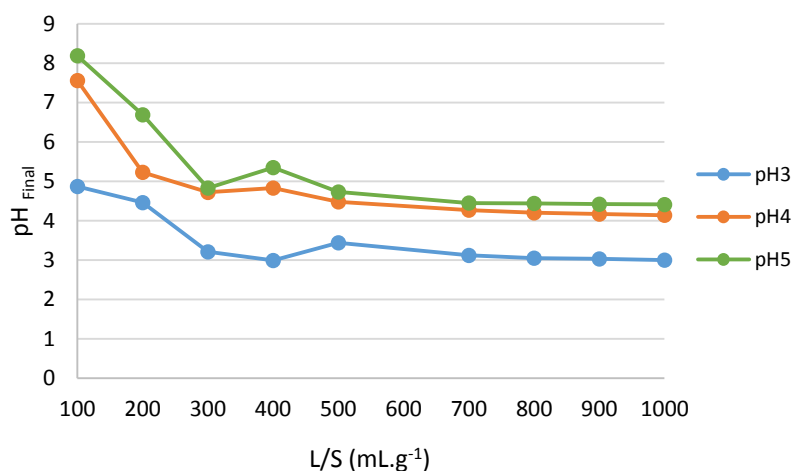
O carbonizado CA + CM, sem correção do pH, apresenta uma ecotoxicidade elevada (classe 3), com valores de UT entre 10 e 100. Após a correção do pH, a ecotoxicidade reduz-se para um nível pouco significativo (classe 1) com valores de UT inferiores a 1. No caso do carbonizado CA + CE não foi necessário realizar ensaios com correção de pH, uma vez que este, sem correção do pH, apresentava uma ecotoxicidade pouco significativa (classe 1).

## 4.3. Ensaios de Adsorção de $Cr^{3+}$

### 4.3.1. Efeito da variação da massa de adsorvente e do pH inicial

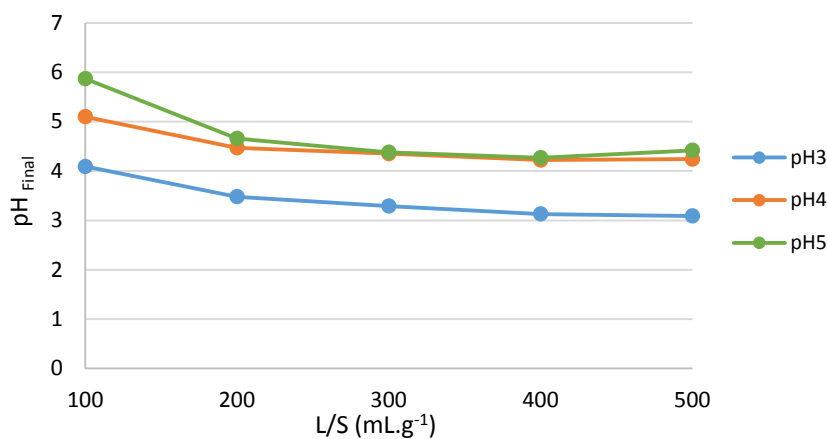
O pH do meio é um parâmetro de controlo muito importante no processo de adsorção de metais (Sari *et al.*, 2007). O pH do meio de adsorção influencia (i) a especiação dos iões dos metais e a sua disponibilidade para a adsorção, (ii) a carga elétrica superficial do adsorvente e (iii) a interação entre os metais e os sítios ativos na superfície do adsorvente (Mendes, 2013). As figuras 4.3 e 4.4 apresentam os valores de pH final, em função dos L/S

aplicados, para os três valores diferentes de pH inicial ensaiados.



**Figura 4.3** – Variação do pH final com a razão L/S do carbonizado CA + CM, para os três valores de pH inicial de 3, 4 e 5

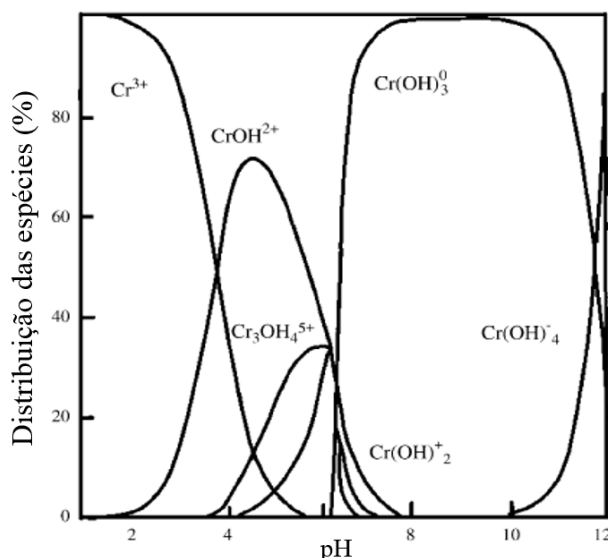
Para o carbonizado CA + CM verifica-se um aumento acentuado do pH final para valores de L/S entre 100 e 200 mL.g<sup>-1</sup>. Para as restantes razões de L/S, apenas se observam ligeiras variações do pH final (Figura 4.3).



**Figura 4.4** – Variação do pH final com a razão L/S do carbonizado CA + CE, para os três valores de pH inicial de 3, 4 e 5

Para o carbonizado CA + CE observa-se um aumento acentuado do pH final para a razão de L/S de 100 mL.g<sup>-1</sup>. Nas restantes razões L/S, as variações do pH são apenas ligeiras (Figura 4.4).

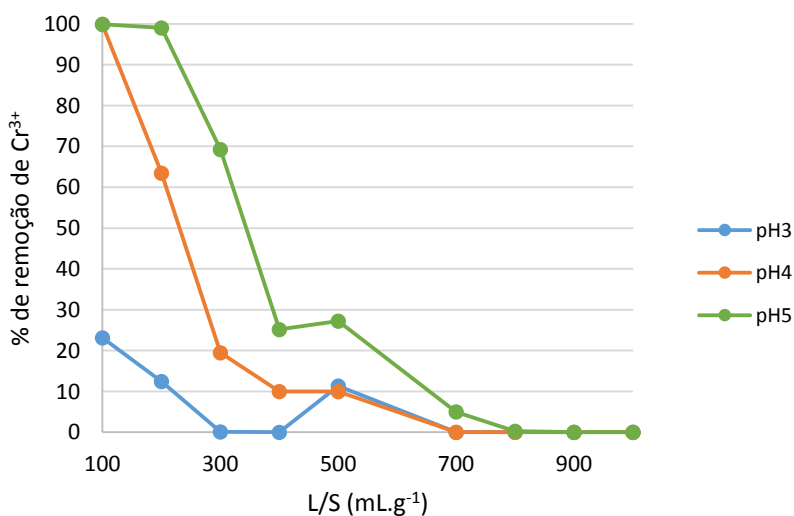
Um aspecto adicional que deve ser considerado é a especiação do Cr na solução, uma vez, que também depende do pH (Figura 4.5).



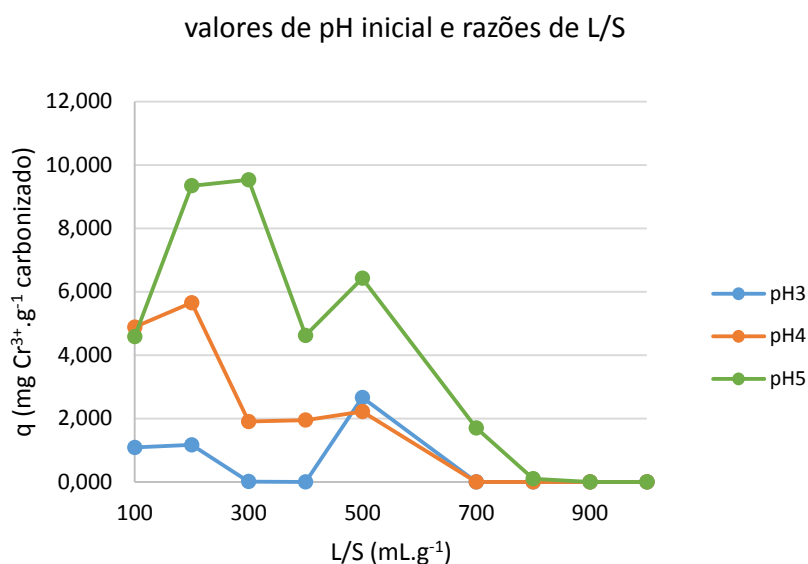
**Figura 4.5** – Diagrama da especiação do Cr em função do pH

Como é possível verificar na Figura 4.5, para valores de pH inferiores a 5,5, o Cr encontra-se maioritariamente em formas solúveis. Para valores de pH superiores a 5,5, o Cr precipita, ocorrendo a formação da forma sólida de  $\text{Cr(OH)}_3$  (Fahim *et al.*, 2006; Fonseca-Correa *et al.*, 2013).

Nas figuras 4.6 e 4.7 encontram-se representadas a percentagem de remoção e a capacidade de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ , respetivamente, do carbonizado CA + CM.



**Figura 4.6** – Percentagem de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  pelo carbonizado CA + CM para os três

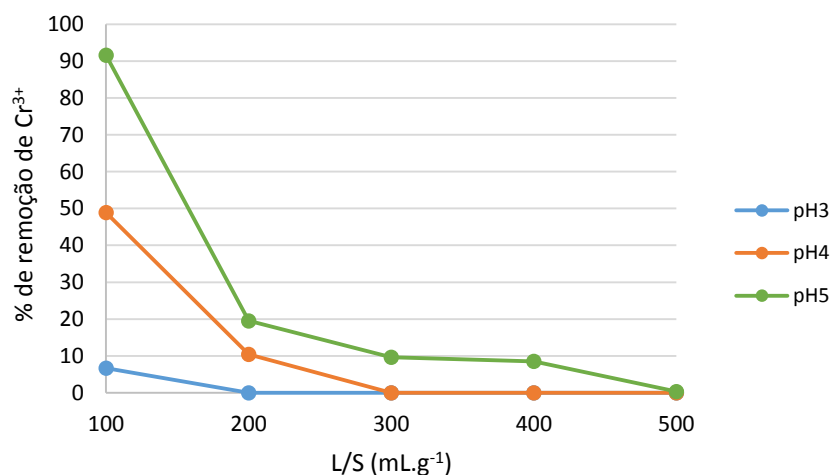


**Figura 4.7** – Capacidade de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  pelo carbonizado CA + CM para os três valores de pH inicial e razões de L/S

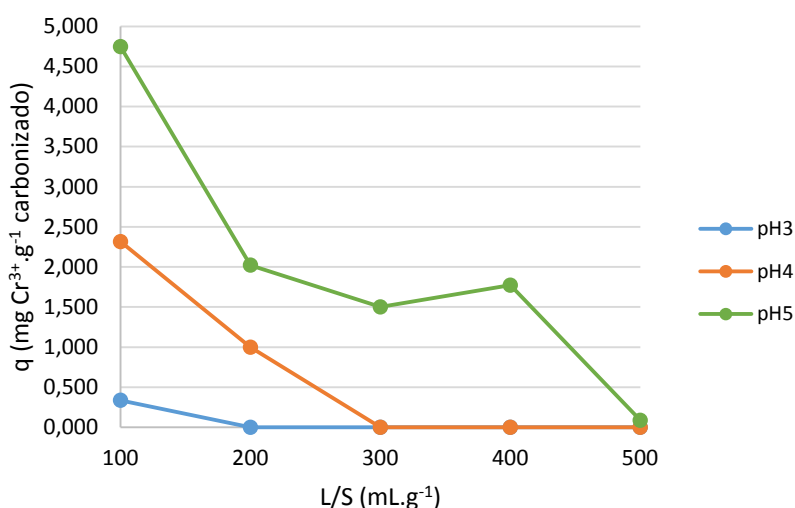
Para o carbonizado CA + CM obtiveram-se percentagens de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  elevadas para as razões de L/S de 100 e 200 mL.g<sup>-1</sup>. No caso do pH inicial de 5, as percentagens atingiram valores de aproximadamente 100%. Esta remoção elevada ocorre devido à precipitação de Cr, resultante do aumento do pH final do meio.

Os melhores resultados de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  para o carbonizado CA + CM foram para o valor de pH inicial de 5 e para a razão de L/S de 300 mL.g<sup>-1</sup>, uma vez que o pH final do meio foi inferior a 5,5 e o valor de capacidade de adsorção, qt, foi dos mais elevados (Figura 4.7).

Nas figuras 4.8 e 4.9 encontram-se representadas as percentagens de remoção e capacidade de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ , respetivamente, do carbonizado CA + CE.



**Figura 4.8** – Percentagem de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  pelo carbonizado CA + CE para os três valores de pH inicial e razões de L/S



**Figura 4.9** – Capacidade de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  pelo carbonizado CA + CE para os três valores de pH inicial e razões de L/S

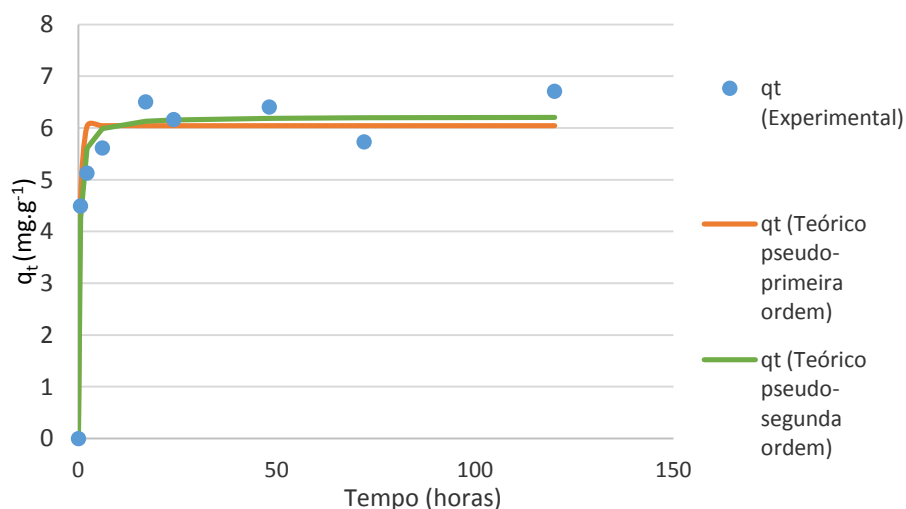
Para o carbonizado CA + CE, as percentagens de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  foram acentuadas para a razão L/S de 100 mL.g<sup>-1</sup> e pH inicial de 5. No caso dos restantes valores de pH inicial (3 e 4), as percentagens de remoção são bastante reduzidas (< 50%).

No caso do carbonizado CA + CE, os melhores resultados da adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  foram obtidos para o valor de pH inicial de 5 e para a razão de L/S de 200 mL.g<sup>-1</sup>, uma vez que o pH final do meio apresenta um valor inferior a 5,5 e o valor de capacidade de adsorção,  $q_t$ , foi o mais elevado (2,02 mg Cr<sup>3+</sup>.g<sup>-1</sup>) (Figura 4.9). Apesar de terem sido obtidos, durante os ensaios de adsorção, valores de  $q_t$  superiores ( $q_t = 4,75 \text{ mg Cr}^{3+} \cdot \text{g}^{-1}$ ; L/S = 100 mL.g<sup>-1</sup>; pH = 5; e  $q_t = 2,31 \text{ mg Cr}^{3+} \cdot \text{g}^{-1}$  L/S = 100 mL.g<sup>-1</sup>; pH = 4), estes foram registados em meios em que

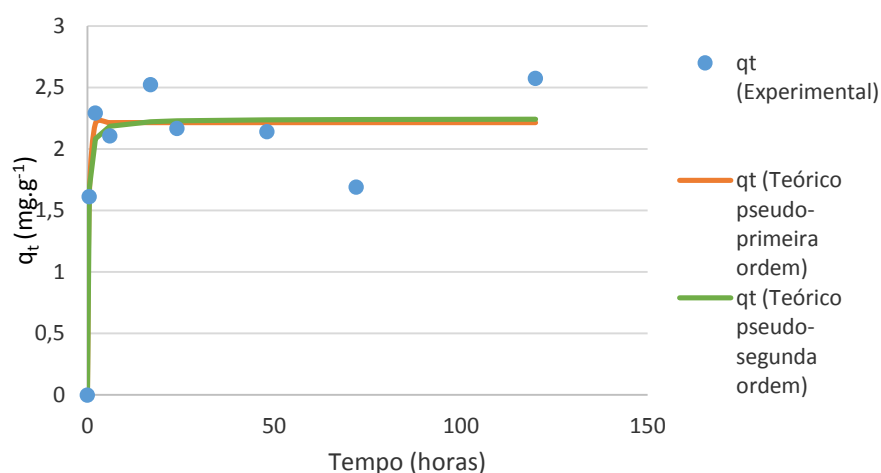
o pH final é superior a 5,5, pelo que o processo de precipitação terá predominado sobre o processo de adsorção.

#### 4.3.2. Efeito da variação do tempo de contacto- Estudo cinético

Nas Figuras 4.10 e 4.11 são apresentados os resultados dos ensaios de cinética de adsorção do  $\text{Cr}^{3+}$ , bem como as linhas que representam os ajustamentos dos modelos de cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens. Os tempos de contacto utilizados nos ensaios experimentais variam entre 0,5 e 120 horas, com um valor de pH de 5 e duas razões de L/S diferentes:  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  para o carbonizado CA + CM e  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  para o carbonizado CA + CE.



**Figura 4.10** – Estudo cinético de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  do carbonizado CA + CM (pH inicial: 5 e L/S:  $300 \text{ mL.g}^{-1}$ )



**Figura 4.11** – Estudo cinético de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  do carbonizado CA + CE (pH inicial: 5 e L/S: 200 mL.g<sup>-1</sup>)

De uma forma geral observou-se, em ambos os carbonizados, um aumento significativo do  $q_t$ , nas primeiras 12 horas. Após este tempo de ensaio, atingiu-se o equilíbrio do processo de adsorção até às 120 horas, onde se verifica a máxima remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  ( $q_{t \text{ CA} + \text{CM}} = 6,71 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $q_{t \text{ CA} + \text{CE}} = 2,58 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Este facto poder-se-á dever ao número limitado de locais ativos presentes em todos os adsorventes. Depois de algum tempo, os locais de superfície vagos podem ser difíceis de ocupar, devido às forças de repulsão entre as moléculas de adsorbato sobre a superfície sólida. Desta forma, a força motriz de transferência de massa entre a fase líquida e a fase sólida diminui com o passar do tempo. Além deste facto, os iões  $\text{Cr}^{3+}$  necessitam de atravessar uma maior distância para atingir os poros mais fundos, encontrando uma maior resistência (Choudhury *et al.*, 2012).

Na tabela 4.14 encontram-se apresentados os resultados do ajustamento dos modelos para o carbonizado CA + CM e CA + CE.

**Tabela 4.14** – Parâmetros cinéticos obtidos do ajustamento dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens

Modelo Cinético	Parâmetros	CA + CM	CA + CE
Pseudo-primeira ordem	$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	6,047	2,215
	$K_f \text{ (min}^{-1}\text{)}$	2,655	2,624
	Soma dos mínimos quadrados	1,884	0,526
	$R^2$	0,945	0,893
Pseudo-segunda ordem	$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	6,217	2,244
	$K_s \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	0,702	2,692



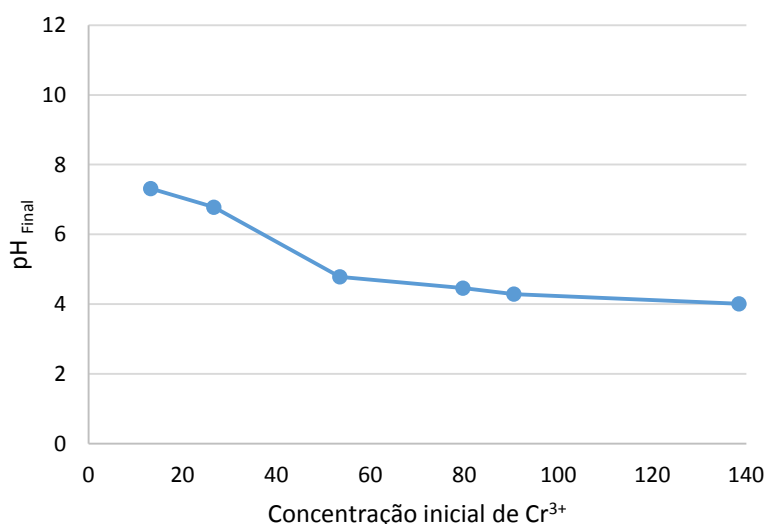
	Soma dos mínimos quadrados	1,084	0,571
	$R^2$	0,968	0,884

Para o carbonizado CA + CM, o modelo que apresentou o melhor ajuste foi a cinética de pseudo-segunda ordem, devido ao elevado valor de  $R^2$  (0,968). No caso do carbonizado CA + CE, verificou-se que ambas as cinéticas revelaram um bom ajuste aos resultados experimentais.

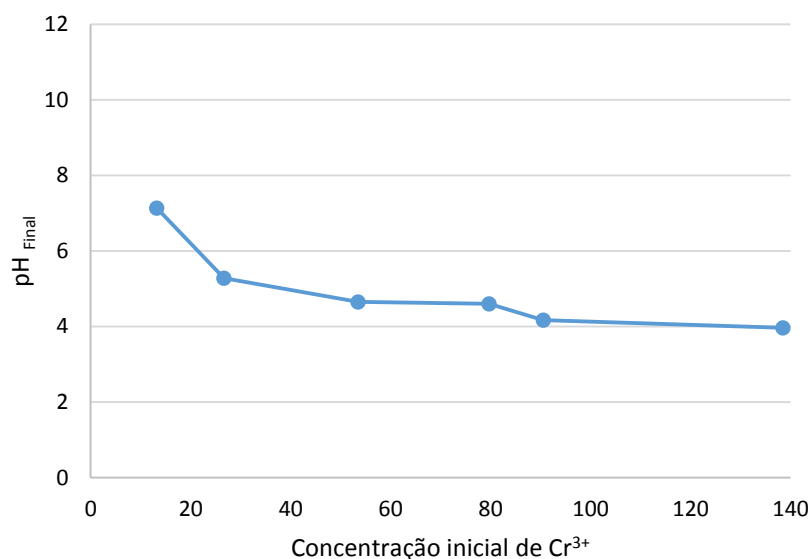
Comparando os valores de  $q_e$  (quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio), o carbonizado CA + CM apresentou um valor de  $q_e$  mais elevado do que o carbonizado CA + CE (6,217  $\text{mg.g}^{-1}$  para o CA + CM e 2,215  $\text{mg.g}^{-1}$  para o CA + CE), revelando uma melhor capacidade de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ , o poderá dever-se à sua maior área superficial e volume de poros superiores.

#### 4.3.3. Efeito da variação da concentração- isotérmicas de adsorção

Nas Figuras 4.12 e 4.13 encontra-se representado o comportamento do pH do meio em função da variação da concentração inicial de  $\text{Cr}^{3+}$ . As concentrações teóricas utilizadas nos ensaios experimentais variaram entre 10 a 150  $\text{mg.L}^{-1}$ , com um valor de pH de 5 e duas razões de L/S diferentes, 300  $\text{mg.L}^{-1}$  para o carbonizado CA + CM e 200  $\text{mg.L}^{-1}$  para o carbonizado CA + CE.



**Figura 4.12** – Evolução do pH final dos ensaios de adsorção com o aumento da concentração inicial de  $\text{Cr}^{3+}$  para o carbonizado CA + CM

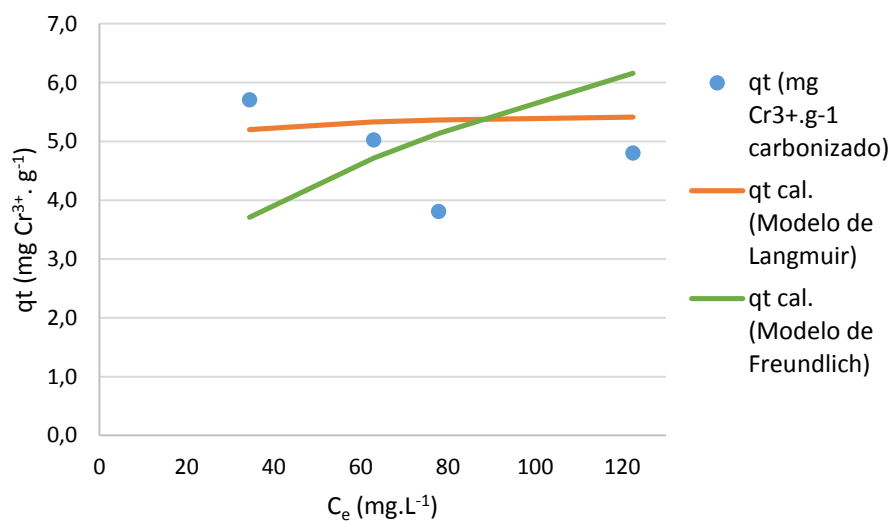


**Figura 4.13** – Evolução do pH final dos ensaios de adsorção com o aumento da concentração inicial de  $\text{Cr}^{3+}$  para o carbonizado CA + CE

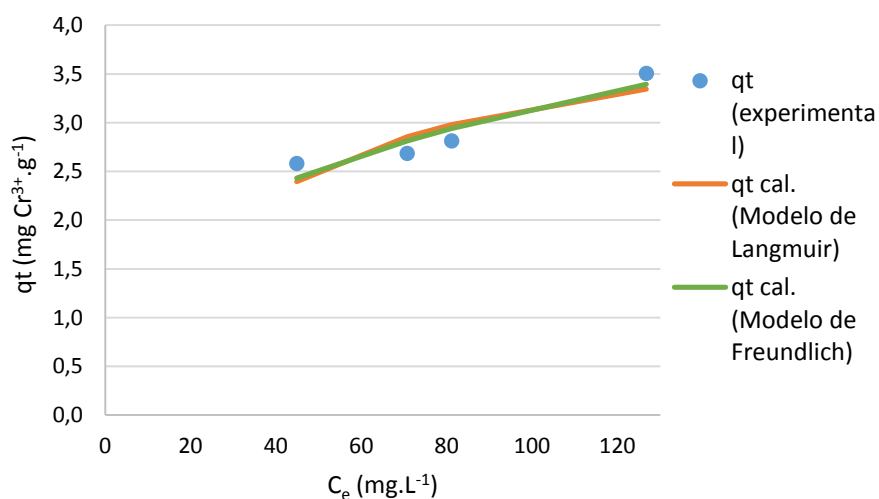
Para ambos os carbonizados, o aumento da concentração inicial de  $\text{Cr}^{3+}$  provocou a diminuição do pH dos meios onde decorrem os ensaios. Para concentrações mais baixas de  $\text{Cr}^{3+}$  ( $< 50 \text{ mg.L}^{-1}$  para o CA+ CM e  $< 25 \text{ mg.L}^{-1}$  para o CA + CE), o pH é influenciado pela massa de carbonizado utilizado, tendendo a aumentar para valores de pH final superiores a 5,5, onde o processo de precipitação terá predominado sobre o processo de adsorção. Para concentrações mais elevadas de  $\text{Cr}^{3+}$  ( $> 50 \text{ mg.L}^{-1}$  para o CA+ CM e  $> 25 \text{ mg.L}^{-1}$  para o CA + CE), o pH é influenciado pela concentração elevada de  $\text{Cr}^{3+}$ , tendendo para um valor de pH final próximo de 4.

Nas Figuras 4.14 e 4.15 encontram-se representados os resultados do estudo das isotérmicas de adsorção. Para a realização da modelação matemática foram utilizados dois modelos teóricos: as isotérmicas de Langmuir e Freundlich, tal com foi referido no ponto 3.5.4.2.

Uma vez que para as concentrações de  $\text{Cr}^{3+} < 50 \text{ mg.L}^{-1}$ , para o carbonizado CA+ CM e  $< 25 \text{ mg.L}^{-1}$ , para o carbonizado CA + CE, ocorreu precipitação de  $\text{Cr}^{3+}$ , devido ao aumento do valor de pH do meio, a modelação das isotérmicas foi apenas realizada para as concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$  entre 50 e 150  $\text{mg.L}^{-1}$ , para o carbonizado CA + CM, e 25 a 150  $\text{mg.L}^{-1}$ , para o carbonizado CA + CE.



**Figura 4.14** – Modelação de Langmuir e Freundlich para a adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  pelo carbonizado CA + CM (pH inicial: 5 e L/S: 300 mL.g<sup>-1</sup>)



**Figura 4.15** – Modelação de Langmuir e Freundlich para a adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  pelo carbonizado CA + CE (pH inicial: 5 e L/S: 200 mL.g<sup>-1</sup>)

A Figura 4.14 demonstra que para as concentrações superiores a 20 mg.L<sup>-1</sup> a adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  pelo carbonizado CA + CM atingiu um equilíbrio, pelo que o ajustamento dos modelos matemáticos aos valores experimentares apresenta reduzida qualidade.

Na tabela 4.15 apresentam-se os valores dos parâmetros do ajustamento dos modelos das isotérmicas.

**Tabela 4.15** – Parâmetros resultantes da modelação das isotérmicas de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  pelos modelos de Langmuir e Freundlich

Modelo de Isotérmicas	Parâmetros	CA + CM	CA + CE
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	5,500	4,265
	$b$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	0,500	0,029
	Soma dos mínimos quadrados	3,129	0,117
	$R^2$	0,490	0,558
Freundlich	$k_f$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0,900	0,714
	$n$ (adimensional)	2,500	3,107
	Soma dos mínimos quadrados	7,695	0,068
	$R^2$	0,323	0,870

A isotérmica de Freundlich é o modelo que melhor se ajustou aos resultados experimentais para o carbonizado CA + CE, o que indica que o processo de adsorção poderá ter ocorrido em multicamada. A constante  $n$  deste modelo, que representa as interações recíprocas das espécies químicas envolvidas no processo de adsorção, indica que a adsorção é favorável ( $1/n < 1$  ou  $n > 1$ ), uma vez que valores de  $n$  num intervalo 2 - 10 representam um bom processo de adsorção.

## 5. CONCLUSÕES

Através da caracterização físico-química foi possível determinar a composição dos materiais de partida, bem como concluir que esta composição tem uma influência considerável nas características dos carbonizados resultantes.

O elemento químico que apresentou maior concentração, em ambos os carbonizados foi o Si, devido ao facto dos materiais de partida possuírem uma composição rica em Si, principalmente a casca de arroz, presente em ambas as misturas das matérias-primas que originaram os carbonizados. Para além do Si, também se observou uma quantidade significativa de metais alcalinos e alcalino-terrosos, em ambos os carbonizados, uma vez que também se encontram com grande representatividade em todos os materiais de partida.

Através de classificação textural verificou-se que, para além da área de superficial de ambos os carbonizados ser reduzida, existe uma diferença significativa entre os carbonizados, sendo o carbonizado CA + CM o que apresenta uma maior área de superfície aparente, o que explica o melhor desempenho deste carbonizados no processo de adsorção.

Nos ensaios de lixiviação também se verificou a influência da composição dos lixiviados dos materiais de partida na composição dos lixiviados dos carbonizados. Os materiais de partida não revelam ecotoxicidade significativa, tendo em consideração o critério SCT e o regulamento CEMWE. O carbonizado CA + CM revelou alguma ecotoxicidade antes da correção do pH, visto que se caracterizou por um pH elevado. Após a correção do pH, o lixiviado não apresentou ecotoxicidade. No caso do carbonizado CA + CE, este não apresentou nenhum tipo de ecotoxicidade, não sendo necessário a correção do pH do lixiviado.

Relativamente aos ensaios de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ , verificou-se que o pH é um parâmetro bastante importante no processo de adsorção, visto que para valores de pH superiores a 5,5 ocorreu a formação de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  o qual é insolúvel, provocando a precipitação do Cr.

Dos dois carbonizados estudados, o carbonizado CA + CM apresentou uma capacidade de adsorção de 6,51 mg de  $\text{Cr}^{3+} \cdot \text{g}^{-1}$ , para um tempo de contacto de 24 horas, pH inicial de 5,0 e uma relação L/S de 300  $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Registou-se um melhor ajustamento da cinética de pseudo-segunda ordem para o carbonizado CA + CM e de pseudo-primeira ordem para o carbonizado CA + CE.

Para o estudo das isotérmicas de adsorção foram aplicados dois modelos matemáticos, as isotérmicas de Langmuir e Freundlich. Neste estudo verificou-se que o ajustamento destes modelos é de fraca qualidade para o carbonizado CA + CM, uma vez que para as concentrações utilizadas, a adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  atingiu sempre a situação de equilíbrio. No caso do carbonizado CA + CE, observou-se um melhor ajustamento pelo modelo de Freundlich, o que sugere que o processo de adsorção tenha ocorrido em multicamada.

Este trabalho permite concluir sobre a possibilidade de utilização dos dois carbonizados estudados como adsorventes, visto que apresentam algum potencial para remoção de  $\text{Cr}^{3+}$ , tanto por precipitação como por adsorção, sendo o carbonizado resultante da mistura de CA + CM o mais eficiente.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudos complementares destes carbonizados ou outro tipo de carbonizados provenientes de diferentes resíduos de biomassa, podem contribuir para o desenvolvimento de adsorventes mais económicos, bem como a valorização de resíduos gerados.

Como trabalhos futuros, consideram-se importantes as seguintes áreas de investigação:

- O estudo da capacidade de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  destes carbonizados em efluentes aquosos reais;
- A realização de estudos com a ativação destes carbonizados, com vista à melhoria do seu desempenho no processo de adsorção e de forma a possibilitar a comparação com um carvão ativado comercial;
- Estudos com a aplicação da metodologia utilizada na presente dissertação para a remoção de outros metais pesados, presentes nas águas residuais;
- De forma a valorizar diferentes tipos de resíduos, a realização de estudos utilizando novas misturas de resíduos, no processo de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ .





## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguiar, M.R.M.P. De, Novaes, A.C., Guarino, A.W.S. (2002), Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quim. Nova*, 25, pp. 1145–1154;
- Akgün, O., Luukkanen, J. (2012) Extension of rice husk gasification technology for electricity generation in Cambodia. *Energy Procedia*, 14, pp. 1244–1249;
- Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R., Johnson, P. a. (2003), Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*, 88, pp. 143–152;
- Arain, M.B., Kazi, T.G., Jamali, M.K., Jalbani, N., Afridi, H.I., Shah, a. (2008), Total dissolved and bioavailable elements in water and sediment samples and their accumulation in *Oreochromis mossambicus* of polluted Manchar Lake. *Chemosphere*, 70, pp. 1845–1856;
- Asadullah, M. (2014), Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 29, pp. 201–215;
- Azizian, S., (2004), Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, pp. 47–52;
- Bahadir, T., Bakan, G., Altas, L., Buyukgungor, H. (2007), The investigation of lead removal by biosorption: An application at storage battery industry wastewaters. *Enzyme and Microbial Technology*, 41, pp. 98–102;
- Bazargan, A., Bazargan, M., McKay, G. (2015), Optimization of rice husk pretreatment for energy production. *Renewable Energy*, 77, pp. 512–520;
- Bernardo, M., Mendes, S., Lapa, N., Gonçalves, M., Mendes, B., Pinto, F., Lopes, H., Fonseca, I. (2013) Removal of lead ( $Pb^{2+}$ ) from aqueous medium by using chars from co-pyrolysis. *Journal Colloid and Interface Science*, 409, pp. 158–165;
- Bernardo, M.S., Lapa, N., Barbosa, R., Gonçalves, M., Mendes, B., Pinto, F., Gulyurtlu, I. (2009), Chemical and ecotoxicological characterization of solid residues produced during the co-pyrolysis of plastics and pine biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 166, pp. 309–317;
- Carvalho, S. (2014) *Barreiras à valorização dos resíduos da produção e processamento do arroz*. Dissertação de Mestrado, FCT-UNL, Lisboa
- Chen, C., Wang, J. (2008) Removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cs^+$  and  $Sr^{2+}$  from aqueous solution by brewery's waste biomass. *Journal Hazardous Materials*, 151, pp. 65–70;
- Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B., Hay, A.G. (2011), Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102, pp. 8877–8884;

- Choudhury, T.R., Pathan, K.M., Amin, N., Ali, M., Quraishi, S.B. (2012), Adsorption of Cr (III) from aqueous solution by groundnut shell. *Journal of Science and Water Resources*, 1, pp. 144–150;
- Decreto-lei n.º 236/98 de 1 de Agosto. *MINISTÉRIO DO AMBIENTE, DIÁRIO DA REPÚBLICA - I SÉRIE- A N.º 176 - 1-8-1998*
- Di Natale, F., Lancia, a., Molino, a., Musmarra, D. (2007) Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char. *Journal of Hazardous Materials*, 145, pp. 381–390.
- Duarte O., (2006) *Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho*, Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto.
- Dubey, S.P., Gopal, K. (2007) Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 145, pp. 465–470
- Fahim, N.F., Barsoum, B.N., Eid, a. E., Khalil, M.S. (2006) Removal of chromium(III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste. *Journal of Hazardous Materials*, 136, pp. 303–309.
- Fonseca-Correa, R., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J.C. (2013) Trivalent chromium removal from aqueous solution with physically and chemically modified corncob waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, pp. 132–141;
- Fu, F., Wang, Q. (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92, pp. 407–418;
- Genc, A., Oguz, A. (2010) Sorption of acid dyes from aqueous solution by using non-ground ash and slag. *Desalination*, 264, pp. 78–83;
- Godinho, D. (2015) *Estudo de carbonizados resultantes da gasificação e co-pirólise de resíduos da produção e processamento de arroz: Remoção de  $Cr^{3+}$  presente em meio líquido*. Dissertação de Mestrado, FCT-UNL, Lisboa;
- Gomes, A. (2007), *Avaliação da Ecotoxicidade de águas superficiais - Aplicação à bacia hidrográfica do Rio Leça*, Dissertação de Mestrado, FEUP, Porto;
- Guerrero, M., Ruiz, M.P., Alzueta, M.U., Bilbao, R., Millera, a. (2005) Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, 74, pp. 307–314.
- Henriques, R., (2009) *Potencial Para Geração De Energia Elétrica No Brasil Com Resíduos De Biomassa Através Da Gaseificação*, Dissertação de Doutoramento, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.
- Ho, Y.S., McKay, G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, pp. 451–465.

- ICNF, 2013. IFN6 - Áreas dos usos do solo e das espécies florestais de Portugal Continental. Resultados preliminares, 34 pp, Instituto de Conservação da Natureza e da Floresta, Lisboa- Portugal.
- INE, 2014. *Estatísticas Agrícolas 2013*, Instituto Nacional De Estatísticas, IP., Lisboa-Portugal.
- Kaliyan, N., Morey, R.V. (2010) Densification characteristics of corn cobs. *Fuel Processing Technology*, 91, pp. 559–565.
- Klobes, P., Meyer, K., Munro, R.G. (2006), *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*, National Institute of Standards and Technology - Special Publication 960-17;
- Labegalini, A., (2013), *Obtenção de Biochar a partir da pirólise rápida de torta de pinhão manso: uso como adsorvente e suporte*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras;
- Lapa, N., Barbosa, R., Morais, J., Mendes, B., Méhu, J., Santos Oliveira, J.F. (2002) Ecotoxicological assessment of leachates from MSWI bottom ashes. *Waste Management*, 22, pp. 583–593.
- Lapa, N., Barbosa R., Mendes, B. and Santos Oliveira, J. (2001b) Contributo para avaliação da ecocompatibilidade de novos materiais para a construção civil (Contribution for the ecocompatibility assessment of new materials for civil engineering works). *VII Conf. Nacional sobre a Qualidade do Ambiente (VII Port. Conf. on Environmental Quality)*, 18-20 Abril, Aveiro, Portugal, pp. 113-131
- Lapa, N., Santos Oliveira, J.F., Camacho, S.L., Circeo, L.J., 2002b. An ecotoxic risk assessment of residue materials produced by the plasma pyrolysis/vitrification (PP/V) process. *Waste Management*, 22, pp. 335–342.
- Lu, Y., Guo, L., Ji, C., Zhang, X., Hao, X., Yan, Q. (2006) Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, pp. 822–831.
- Martins R., (2004) *Acumulação e Libertação de Metais Pesados por Briófitas Aquáticas*, Dissertação de doutoramento, FEUP, Porto;
- McKendry, P. (2002) Energy production from biomass (part 3): Gasification technologies. *Bioresource Technology*, 83, pp. 55–63.
- Mec, E., (2014) *Avaliação da Auto-Suficiência Energética na Indústria Nacional Arrozeira*, Dissertação de Mestrado, ISEL, Lisboa.
- Mendes, S. (2013) *Estudo da eficiência de adsorção de chumbo presente em meio líquido através da utilização de carvões obtidos na co-pirólise de diferentes resíduos*, Dissertação de Mestrado, FCT-UNL, Lisboa.

- Mittal, A., Kurup, L., Mittal, J. (2007) Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers. *Journal Hazardous Materials*, 146, pp. 243–248.
- Mohan, D., Pittman, C.U. (2006) Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal Hazardous Materials*, 137, pp. 762–811.
- Mohan, D., Singh, K.P., Singh, V.K., 2006. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. *Journal Hazardous Materials*, 135, 280–295.
- Monteiro, S.N., Calado, V., Margem, F.M., Rodriguez, R.J.S. (2012) Thermogravimetric Stability Behavior of Less Common Lignocellulosic Fibers – a Review. *Journal Materials Research and Technology*, 1, 189–199.
- Morais, C., (2012) *Avaliação da viabilidade técnica e económica da valorização de cepos, ramos e bicadas de eucalipto*, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Economia da Universidade do Porto.
- Moyo, M., Muguni, L., Nyamunda, B.C., (2012) Optimisation of copper and zinc ions removal from aqueous solution by coal fly ash as an adsorbent, *International Journal of Engineering Science and Technology*, 4, pp. 1760–1766.
- Netto, C., (2008), *Potencial da biomassa florestal residual para fins energéticos de três concelhos do distrito de Santarém*, Dissertação de Mestrado, FCT-UNL, Lisboa;
- Noor Syuhadah, S., Rohasliney, H. (2012), Rice Husk as biosorbent: A review. *Health and the Environment Journal*, 3, 89–95;
- Oliveira S., (2011), *Estudo de absorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa*, Dissertação de Mestrado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro;
- Patel, M., (2013) *Pyrolysis and gasification of biomass and acid hydrolysis residues*. Aston university, Reino Unido.
- Pellera, F.M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J.Y., Gidarakos, E. (2012), Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *Journal of Environmental Management*, 96, 35–42;
- Persoone G, Goyvaerts M, Janssen C, De Coen W, Vangheluwe M. (1993), Cost-effective acute hazard monitoring of polluted waters and waste dumps with the aid of Toxkits., Final Report for Commission of the European Communities, Contract ACE 89/BE 2/D3, Brussels, Belgium;
- Revista de Agropecuária, Ruminates, nº9 (Abril, Maio, Jun. 2013), Nugon Lda., 2013;
- Ruthven, D. (1984) *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons;

- Sadaka S., (2008), *Gasification*, Center for Sustainable Environmental Technologies, Department of Agricultural and Biosystems Engineering, Iowa State University, Nevada;
- Sari, A., Tuzen, M., Soylak, M. (2007) Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay. *Journal of Hazardous Materials*, 144, pp. 41–46;
- Sen Gupta, S., Bhattacharyya, K.G. (2011) Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances Colloid and Interface Science*, 162, pp. 39–58;
- Senthil Kumar, P., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P., Sivanesan, S. (2010) Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, 261, pp. 52–60.
- Shen, D., Xiao, R., Gu, S., Zhang, H. (2013) *The Overview of Thermal Decomposition of Cellulose in Lignocellulosic Biomass*.
- Sing, K.S.W. (1985), IUPAC - with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Applied Chemistry*, 57, pp. 603–619.
- Srivastava, N.K., Majumder, C.B. (2008) Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 151, pp. 1–8.
- Siti, A., Mohd, I., Md, I., (2013) Adsorption Process of Heavy Metals by Low-Cost Adsorbent : A Review. *World Applied Sciences Journal*, 28, pp. 1518–1530.
- Tan, C., Zeyu, Z., Sai, X., Hongtao, W., Wenjing, L. (2015) Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge. *Bioresource Technology*, 190, 388–394.
- Volesky, B. (2001) Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59, pp. 203–216.
- Wan Ngah, W.S., Hanafiah, M. a K.M. (2008) Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99, 3935–3948.
- Wu, Y., Zhang, S., Guo, X., Huang, H. (2008) Adsorption of chromium(III) on lignin. *Bioresource Technology*, 99, pp. 7709–7715.
- Zhai, M., Zhang, Y., Dong, P., Liu, P. (2015) Characteristics of rice husk char gasification with steam. *Fuel*, 158, pp. 42–49.

